

Tesis de Posgrado

Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas

Dengra, Silvina

2004

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
de la Computación de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Dengra, Silvina. (2004). Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3740_Dengra.pdf

Cita tipo Chicago:

Dengra, Silvina. "Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3740_Dengra.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



Estudios experimentales y teóricos del transporte
iónico en electrodeposición en celdas delgadas

Silvina Dengra

Tesis de Doctorado

Directores
Guillermo Marshall
Fernando Molina

Departamento de Computación
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Agosto 2004

037 40

Title: Experimental and theoretical studies of ion transport in thin-layer electrodeposition cells.

Key words: Electrodeposition, ion transport, parallel computing.

Ion transport and growth morphology in ramified deposits in thin-layer cells are studied through experimental measurements and theoretical and computational modeling.

Simultaneous Schlieren and particle image velocimetry techniques are used to follow front development of concentration fields and convection rolls in gravitoconvection and electroconvection prevailing flows.

The theoretical macroscopic model is based on first principles, using the Nernst-Planck equations for ion transport, the Poisson equation for the electrostatic potential and the Navier-Stokes equations for the fluid flow. Numerical simulations in realistic cell configurations using serial and parallel computing are presented. In the parallel simulations, use is of domain decomposition techniques with a strongly implicit iterative method and its implementation in a Beowulf cluster under MPI and Linux. This allows the utilization of very fine grids in highly distorted domains with a more realistic physical parametrization and results in a robust algorithm attaining almost linear speed up.

Theory and simulations predict full front interaction, vortex generation and merging, and a space-time fronts evolution, in close agreement with the results observed in the experiments.

Título: Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas

Palabras clave: Electrodeposición, transporte iónico, computación paralela.

Se estudió el transporte iónico y la morfología de crecimiento en depósitos ramificados en celdas delgadas a través de mediciones experimentales y teóricas, y el modelado computacional.

Se usaron en forma simultánea las técnicas de Schlieren y partículas trazadoras para seguir la evolución de los frentes de concentración y los rollos convectivos en regímenes gravitoconvectivos y electroconvectivos dominantes.

El modelo teórico macroscópico se basa en primeros principios, la ecuación de Nernst-Planck para el transporte de iones, la ecuación de Poisson para el potencial electrostático y la ecuación de Navier-Stokes para el flujo de fluido. Se presentan simulaciones numéricas para configuraciones de celdas reales usando computación en serie y paralela. En las simulaciones numéricas en paralelo, se hizo uso de técnicas de descomposición por dominios y métodos fuertemente implícitos para su implementación en un cluster tipo Beowulf con MPI bajo Linux. Esto permitió la utilización de mallas muy finas en dominios distorsionados que se acercan más a la realidad de los experimentos físicos realizados, con el beneficio de un speed up casi lineal para algunos casos.

La teoría y las simulaciones numéricas predicen la completa interacción de los frentes, la generación de vórtices y una correcta evolución espacio-temporal, en concordancia con los resultados experimentales observados.

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio experimental, teórico y numérico del problema de electrodeposición en celdas electroquímicas delgadas. El mismo consiste en un análisis interdisciplinario que abarca desde los aspectos físico-químicos experimentales, desarrollo y modelización teórica del problema, a la implementación y simulación numérica.

En el aspecto experimental se construyeron distintas celdas delgadas de acuerdo al objeto de estudio. Se implementaron distintas técnicas de visualización de flujos no invasivas, propias de mecánica de fluidos, para medir los modos de transporte iónico en el proceso de electrodeposición, así como también se utilizó una técnica de partículas trazadoras para registrar el movimiento del fluido. Posteriormente, se llevó a cabo la combinación de dos de estas técnicas, el método de Schlieren y la utilización de partículas trazadoras, lo cual resultó en una novedosa técnica propicia para registrar en forma simultánea campos de concentración y movimiento de fluido.

En el aspecto teórico se presenta un modelo que describe la completa interacción de los modos de transporte, difusión, migración y convección, de los iones en un fluido viscoso sujetos a la acción de un campo eléctrico. El sistema consiste en el planteo de las ecuaciones en tres dimensiones de Navier-Stokes, para el flujo de fluido, de Poisson para el campo eléctrico, y de Nernst-Planck para el transporte de iones. El sistema de ecuaciones está escrito en función de un conjunto de números adimensionales que dan idea de las magnitudes relevantes del problema.

Finalmente en el aspecto numérico se resolvió por diferencias finitas el sistema de ecuaciones presentado. Posteriormente, debido a la gran disparidad de las escalas físicas y la distorsión geométrica del proceso electroquímico, se implementó en el modelo computacional una técnica de descomposición de dominios con un método iterativo fuertemente implícito. Esto se llevó a cabo en una máquina paralela consistente en un cluster de PCs usando MPI bajo Linux. Esta estrategia permitió la utilización de mallas muy finas en dominios muy distorsionados, además de la utilización de números de Grashof más reales y por consiguiente poder acercarse más a los experimentos físicos realizados. Las simulaciones hechas predicen la completa interacción de los frentes, la generación de vórtices convectivos y su posterior fusión y evolución espacio-temporal con una correcta escala temporal.

Agradecimientos:

Este trabajo forma parte de un proyecto interdisciplinario en el cual estuvieron involucrados los departamentos de computación, química y física, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

Debo agradecer especialmente al Dr. John DeBruyn, Department of Physics and Physical Oceanography Memorial University of Newfoundland, Canada; al Dr. Michael Vallieres, Department of Physics, University of Drexel, USA; y al Dr. Claudio Iemmi, Departamento de Física, FCEyN, UBA.

Parte de este trabajo fue hecho en conjunto con varios tesis de licenciatura en Cs. de la Computación, con los cuales compartí muchos y gratos momentos: Lic. Eduardo Arias, Lic. Aníbal Sánchez, y en los últimos años se sumaron el Lic. Esteban Mocskos, Lic. Pablo Milano y Carolina León Carri.

En particular debo agradecer su colaboración, e incondicional amistad, a la Dr. Graciela A. González, junto a la cual trabajé a lo largo del desarrollo de esta tesis, así como también a la Lic. M. Verónica D'Angelo.

No puedo dejar de mencionar a mi amiga Debbie y al 'Grupo Humano', que me ayudaron a transitar difíciles momentos de mi vida.

Por último, y fundamentalmente, debo agradecer a mis directores, al Dr. Fernando Molina y al Dr. Guillermo Marshall, que me alentaron y me dieron su incondicional apoyo.

A mi familia, y a todos los que me acompañaron en este camino, simplemente gracias.

Silvina.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Motivación del problema planteado	7
1.2. Electrodeposición	9
2. Problema Físico-químico	13
2.1. Introducción	13
2.2. La electrodeposición	13
2.2.1. La doble capa	13
2.2.2. Termodinámica electroquímica	15
2.2.3. Cinética electroquímica	17
2.2.4. Transporte electroquímico	19
2.3. Aproximación de cuasi-neutralidad	21
2.3.1. Electrodo de metal M en una solución de electrolito M ⁺ X ⁻ : estado estacionario	22
3. Modelo Matemático	27
3.1. Introducción	27
3.2. Desarrollo del modelo 3D	27
3.2.1. Condiciones de contorno	30
3.2.2. Los números adimensionales	32
3.3. Aproximación de celdas delgadas	33
3.3.1. Modelo horizontal	34
3.3.2. Modelo lateral	36
3.4. Conclusiones	37
4. Celda electrolítica delgada horizontal	39
4.1. Introducción	39
4.2. El sistema experimental	39
4.3. Técnicas de medición	42

4.3.1. El Método de Schlieren	44
4.3.2. Partículas trazadoras	46
4.3.3. Combinación de ambas técnicas	46
4.4. Resultados experimentales	47
4.5. Conclusiones	56
5. Flujos estables e inestables en ECD	59
5.1. Introducción	59
5.2. Aproximación teórica: Flujo estable en la celda vertical	61
5.3. Resultados experimentales	64
5.3.1. Celda estable	65
5.3.2. Celda inestable	71
5.4. Interferometría y el peso relativo entre la gravitoconvección y la electroconvección	75
5.4.1. Aspectos experimentales	75
5.4.2. Resultados experimentales	78
5.5. Conclusiones	86
6. Problema numérico	93
6.1. Introducción	93
6.2. Modelo numérico	94
6.2.1. Paralelización	96
6.3. Resultados numéricos	99
6.3.1. Modelo lateral y la gravitoconvección	99
6.3.2. Modelo horizontal y la electroconvección	105
6.3.3. Variación de la viscosidad	107
6.4. Conclusiones	124
7. Conclusiones finales	131
Bibliografía	135

Capítulo 1

Introducción

*DLA is a nice picture, it sneaks up on you.
When you look at it sort of cursorily, you can
get a little bit boring. But when you start loo-
king deep into it, it's pretty fascinating.*

L. M. Sander.

1.1. Motivación del problema planteado

En 1981 Tom Witten y Leonard M. Sander [1]-[2], escribieron un artículo titulado Agregación Limitada por la Difusión, o DLA (por Diffusion Limited Aggregation). La idea original era representar, en un modelo simple, problemas de crecimiento desordenados, como la cristalización en un medio aleatorio. Recientemente el propio Sander [3] confesó que la idea le había parecido interesante dado que por aquel entonces había adquirido un plotter y tenía la idea de jugar un poco con la computación gráfica para obtener figuras atractivas. Pero nadie pensó, y menos aún los autores originales, que veinte años más tarde el tema todavía estaría vigente.

El modelo original de DLA utiliza una semilla ubicada en el origen de coordenadas de una malla plana como indica la figura 1.1. Otra partícula desde un círculo suficientemente alejado se mueve al azar sobre la retícula (saltando con probabilidad $1/4$ a su próxima ubicación), hasta que eventualmente se acerca a la semilla y se adhiere a la misma (o se aleja suficientemente como para ser descartada). Luego de un número limitado de lanzamientos emerge un objeto ramificado con estructura fractal. La explicación de este comportamiento es muy sencilla: al comienzo la probabilidad de pegar en cualquiera de los bordes de la semilla es uniforme, pero una vez

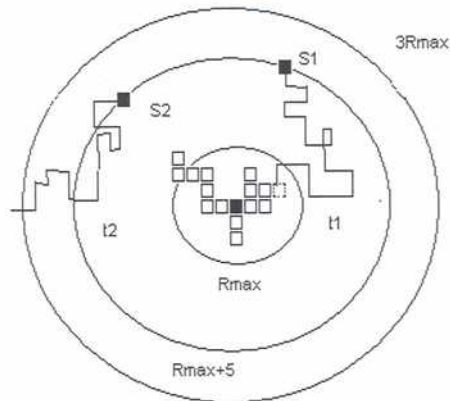


Figura 1.1: Esquema del algoritmo utilizado en el modelo de DLA (Diffusion LimitedAggregation).

que empiezan a crecer las ramas aumenta considerablemente la probabilidad de pegar sobre ellas por el efecto pantalla que las mismas ejercen sobre la partícula. En la figura 1.2 se muestra un objeto obtenido a partir de 50,000 partículas.

Un gran número de grupos de investigación se vieron fascinados por el DLA y comenzaron a trabajar en ello. Prueba de esto es que el trabajo original ha sido citado al menos unas dos mil veces.

Lo que hace este tema tan interesante y singular, según Sander, son tres aspectos fundamentales del fenómeno:

- El proceso, que es extremadamente simple, parece captar los ingredientes esenciales de un gran número de fenómenos naturales con muy pocos parámetros de control.
- El algoritmo produce clusters de complejidad intrigante cuyo aspecto es similar a objetos reales aleatorios y aproximadamente autosimilares. El hecho que estos clusters sean autosimilares es remarcable desde el punto de vista matemático.
- Aún más llamativo es el hecho que objetos similares aparezcan a menudo en la naturaleza.

El proceso del algoritmo ha resistido al más exhaustivo análisis, a pesar que

el modelo es extensamente conocido. Es un modelo difícil de resolver, aún en forma aproximada. La motivación original al introducir el modelo fue para describir procesos de crecimiento en los cuales la limitación es la difusión a la superficie del objeto en crecimiento. En aquel momento, a principios de los ochenta, se preguntaron si realmente existían en la naturaleza crecimientos del tipo DLA o sólo era una curiosidad matemática.

Esta pregunta quedó automáticamente respondida cuando en 1984 Ball y Brady publicaron un artículo en el cual presentaban la electrodeposición de cobre en condiciones limitadas por la difusión [4]. El proceso era bien conocido, la reducción de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre. Los cluster así obtenidos eran muy frágiles y pequeños, pero fueron suficientes para demostrar la autosimilaridad de las estructuras sobre cinco órdenes de magnitud.

Más tarde, un grupo japonés [5] y dos norteamericanos [6] y [7], finalmente dieron con un experimento que pudo reproducir estructuras autosimilares macroscópicas a partir de electrodeósitos. Se encontró que para soluciones diluidas del electrolito y voltajes aplicados superiores a los experimentos de electroquímica convencionales, se obtenían estructuras que reproducían los clusters obtenidos por DLA.

Pronto se hizo evidente que la situación era un poco más complicada, aún para el caso de voltajes aplicados muy pequeños. El crecimiento no era puramente difusivo y otros modos de transporte deben ser tenidos en cuenta como se presentará a lo largo de este trabajo.

1.2. Electrodeposición

La deposición electroquímica de metales es un tema ampliamente estudiado por los electroquímicos e ingenieros químicos quienes desde hace muchos años conocen, al menos empíricamente, las diferentes condiciones de crecimiento de estas agregaciones metálicas y los diferentes parámetros involucrados en el cambio de morfologías [8].

En la década del 60, luego de la introducción del concepto de agregaciones fractales en el campo de la formación de patrones de crecimiento [9]-[15], se ha puesto mucho esfuerzo en dilucidar el problema del crecimiento de electrodeósitos a partir de electrolitos binarios. Estos estudios estaban destinados a explicar las diferentes morfologías a escala macroscópica, más precisamente la transición entre las mismas. Los resultados de estos estudios dieron lugar a serias divergencias ya que diferentes grupos de investigación, estudiando iguales sistemas, llegaron a conclusiones totalmente contradic-

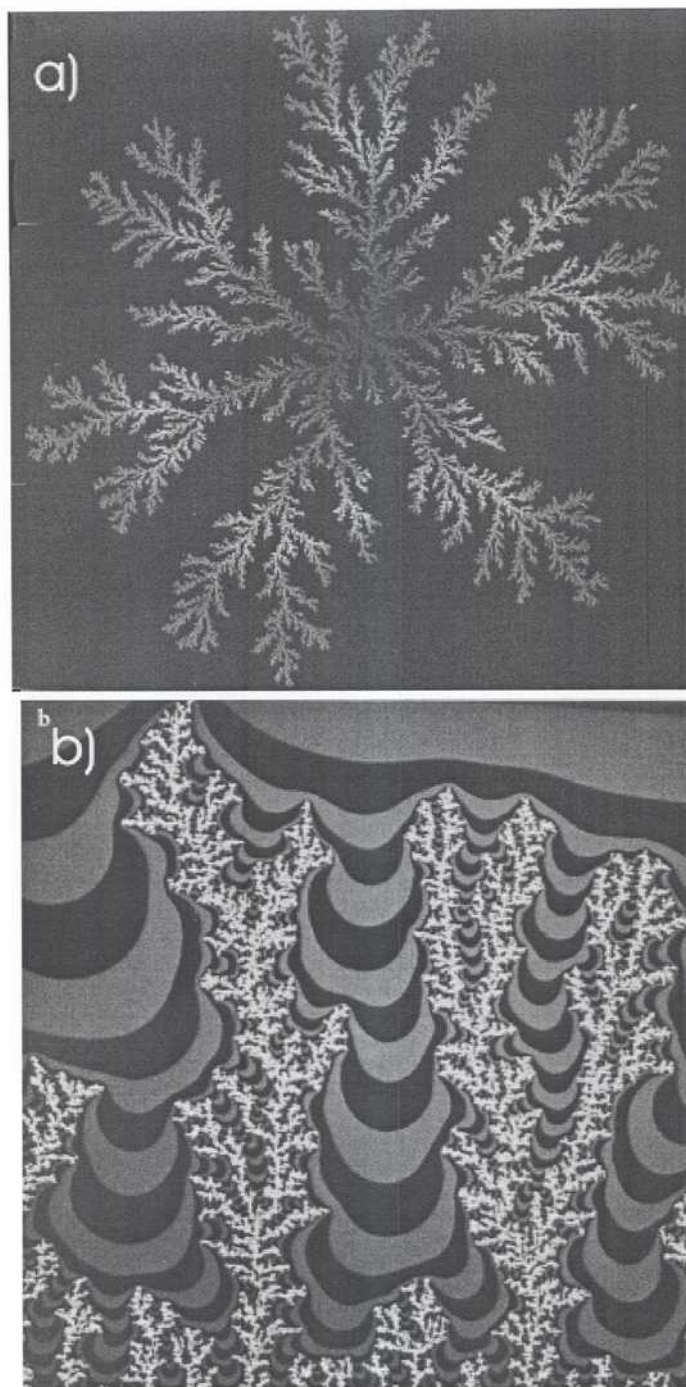


Figura 1.2: Estructuras generadas numéricamente con el algoritmo de DLA. a) Geometría circular donde se indica en distintos colores el orden de pegado de las partículas. Las partículas del centro son las primeras en pegarse y a medida que la estructura crece un efecto de apantallamiento, debido a que la probabilidad de pegado es mayor en las puntas, da como resultado una estructura abierta y autosimilar. b) Geometría plana, las franjas representan los sucesivos equipotenciales de la densidad de probabilidades de crecimiento del cluster en 2 dimensiones a partir de un camino particular, [11]-[12].

torias. Claramente, los experimentos son reproducibles con dificultad y solamente se pueden identificar aspectos generales del proceso. En la última década comenzó a verse más claramente cuales son los fenómenos más relevantes en electrodeposición: migración y difusión de iones, electroconvección y gravitoconvección.

Resultados experimentales más recientes [16]-[17], muestran la importancia del movimiento hidrodinámico en el transporte electroquímico en celdas delgadas en la cercanía de los electrodos. El movimiento del fluido se produce fundamentalmente por convección debida a la acción de fuerzas eléctricas (fuerzas de Coulomb) y a la convección natural debida al campo gravitatorio.

Motivados por estos trabajos, surgió la idea de investigar los procesos electroquímicos bajo estas condiciones, muy fuera del equilibrio, contrariamente a lo que usualmente se encuentra en la literatura.

Por otro lado, el desarrollo actual de las plataformas computacionales, y el consecuente incremento del poder de calculo de las mismas, permite afrontar desde una perspectiva nueva la resolución de complicados problemas electro-hidrodinámicos hasta ahora dejados de lado por su complejidad.

El objetivo final de este trabajo es reproducir y prever el comportamiento de la naturaleza de los procesos electrohidrodinámicos en celdas electrolíticas delgadas a través del modelado numérico. Para esto es necesario conocer por un lado las ecuaciones que rigen los procesos, y por otro disponer de las herramientas numéricas y computacionales necesarias para resolver estas ecuaciones de comportamiento con suficiente aproximación a los efectos que nos interesan.

Por último, y como punto más importante, no es suficiente disponer de un modelo numérico de resolución de un complejo sistema de ecuaciones sin validarlo mediante la comparación con las soluciones analíticas y exactas de problemas simplificados, y sin cotejarlo con medidas de campo específicas y reales de experimentos fisico-químicos.

El problema fisico-químico se presenta en el capítulo 2. Las ecuaciones generales que describen problemas electro-hidrodinámicos en celdas electrolíticas delgadas son presentadas en el capítulo 3. En el capítulo 4 y 5 se presenta el trabajo experimental del cual se extrajo información para ser utilizada en la modelización. En el capítulo 6 se presenta el esquema de resolución por diferencias finitas para resolver numéricamente el sistemas de ecuaciones diferenciales que describen el transporte iónico en electrodeposición, los resultados obtenidos en las simulaciones numéricas y su comparación con mediciones experimentales. Finalmente en el capítulo 7 se resumen las conclusiones generales del trabajo.

Capítulo 2

Problema Fisico-químico

2.1. Introducción

Antes de comenzar con el desarrollo del presente trabajo será necesario exponer ciertos conceptos básicos de la electrodeposición, así como la notación que se utilizará en el resto de los capítulos. A continuación se hace una breve historia y se expone el modelo dentro del cual se trabajó y la contribución de este trabajo en ese contexto.

2.2. La electrodeposición

El problema que se examinará es el sistema compuesto por dos electrodos separados por un líquido conductor iónico, una solución acuosa de un electrolito. Tal sistema se denomina celda electrolítica. Si una corriente eléctrica, generada por una fuente externa, fluye a través de la celda, se dice que ocurre una electrólisis en la celda.

2.2.1. La doble capa

Cuando un electrodo de metal está en contacto con una solución iónica, generalmente se produce una diferencia de potencial entre el metal y la solución en una distancia de unos pocos diámetros moleculares a partir de la interfase metal-solución. El signo de la diferencia de potencial depende de la composición del metal y de la solución, así como también de algún posible potencial externo aplicado.

Si el electrodo metálico se encuentra a un potencial más negativo que el medido en el seno de la solución, una capa de electrones aparecerá en

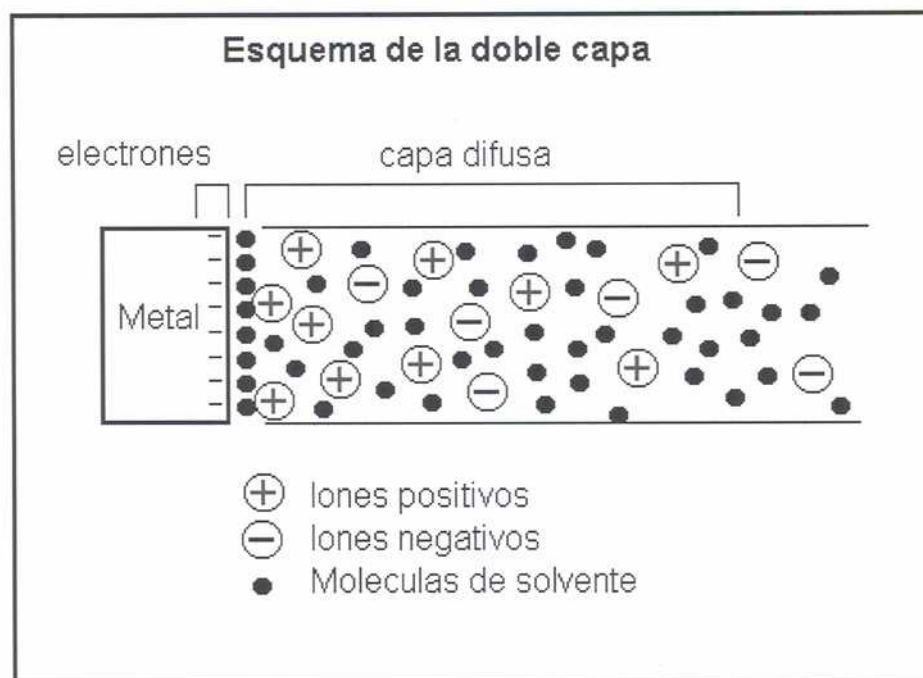


Figura 2.1: Esquema de la doble capa eléctrica: donde se observa los electrones en la superficie de un electrodo polarizado negativamente y la densidad de carga neta positiva que se genera dentro de la capa difusa en la vecindad de la superficie del metal

la superficie del metal, provocando una acumulación de cargas positivas del lado de la solución en las cercanías del electrodo. Estas dos capas constituyen la llamada doble capa eléctrica como se ilustra en la figura 2.1.

La capa electrónica en el metal es extremadamente delgada, mientras la capa de iones positivos en la solución forman una capa difusa de carga espacial que se extiende más allá de la interfase metal-solución. El espesor característico de la capa en la solución esta dado por el espesor de Debye y es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de los portadores de carga en la solución iónica, o sea de la concentración de la solución en el caso de un electrolito simple. En los experimentos realizados en este trabajo se utilizaron concentraciones entre 0.01 y 0.5 molar que corresponden a un espesor de la capa entre 30 Å y 4 Å respectivamente.

Dos puntos fundamentales se deben tener en cuenta al relacionar la doble capa eléctrica con el fenómeno de electrodeposición, que luego serán retomados en secciones posteriores:

1. La carga espacial en la solución reside en una capa difusa cerca de la interfase metal-solución.
2. El espesor de la capa crece cuando la concentración del electrolito decrece.

Esta última propiedad de la doble capa eléctrica se modifica en presencia de reacciones electroquímicas en la interfase metal-solución.

2.2.2. Termodinámica electroquímica

Durante la deposición electroquímica se produce la transformación de los iones metálicos de la solución en metal sólido sobre la superficie del electrodo. Las condiciones bajo las cuales una reacción es termodinámicamente posible están relacionadas al potencial aplicado, el potencial de equilibrio para la reacción específica, E_{eq} , y la disponibilidad de reactivos en la superficie del electrodo.

El potencial de equilibrio para una reacción esta dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O C_O^*}{\gamma_R C_R^*} \quad (2.1)$$

donde E_0 es el potencial estándar de la reacción, R es la constante de gases molar, T es la temperatura, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday ($F = eN_A$), C_O^* y C_R^* son las concentraciones netas de las especies involucradas en la reacción de óxido-reducción en el seno de la fase respectiva, y γ_O y γ_R son los respectivos coeficientes de actividad. Para la reacción de electrodeposición:



sobre un electrodo de cobre, el estado reducido es un metal insoluble de la misma composición que el electrodo. Luego la actividad del metal es unitaria y la ecuación de Nernst toma la forma:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_O C_O^* \quad (2.3)$$

Si aplicamos un potencial al electrodo con respecto a la solución, E , de tal forma de mantener el sistema fuera del equilibrio, la reacción procederá en una dirección u otra. La diferencia entre el potencial aplicado y el equilibrio se denomina sobrepotencial, $\eta = E - E_{eq}$. Para un sobrepotencial negativo, $\eta < 0$, ocurre la reducción (deposición) del metal mientras que se produce la oxidación (disolución) del electrodo en el caso contrario. En estas condiciones, en general la concentración será función de la posición y del tiempo: $C_0 = C_0(0, t)$. En particular, la concentración superficial $C_0(0, t)$ cambiará y el potencial de equilibrio será función del tiempo: $E_{eq}(t)$. Si la reacción es rápida esto puede ser expresado, admitiendo que la ecuación de Nernst se cumple localmente sobre el electrodo, por:

$$E_{eq}(t) = E_{eq}(0) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(0, t)}{C_0^*} \quad (2.4)$$

Si se aplica un potencial E constante pero no muy diferente del valor de equilibrio, la concentración superficial $C_0(0, t)$, y con ella $E_{eq}(t)$, evolucionarán hasta que el sobrepotencial se anule. En estas condiciones el voltaje aplicado fijará la concentración en la superficie. Pero si el sobrepotencial es suficientemente grande la concentración superficial se anulará, y en este caso todos los iones metálicos que lleguen a la superficie reaccionarán inmediatamente. En estas condiciones la corriente resulta fijada por la velocidad de transporte de cationes hacia el electrodo.

Una reacción es termodinámicamente posible si el potencial aplicado es diferente del de equilibrio, y (como se verá) cinéticamente favorable si el sobrepotencial aplicado es suficiente para producir la circulación de una corriente apreciable. Como ejemplo consideremos un electrodo de cobre inmerso en una solución de CuSO_4 de actividad uno. Si el potencial se mueve apenas por debajo de 0.3374 volts, potencial al cual se encuentra el Cu en equilibrio en dicha solución, medido en relación a un electrodo de referencia de hidrógeno (NHE, electrodo de hidrogeno normal), comienza la deposición de cobre. Mientras que la reacción inversa ocurre si el electrodo se mantiene a un potencial más positivo que E_{eq} . Los iones SO_4^{2-} se consideran electroquímicamente inactivos, debido a que no participan en la transferencia de carga a través de la superficie del electrodo, aunque juegan un papel muy importante en el transporte en el seno de la solución, como se verá.

En la electrodeposición, dos electrodos de cobre se ponen en contacto con una solución de CuSO_4 . Ambos electrodos se encuentran inicialmente a igual potencial antes que se establezca un flujo de corriente entre los mismos. La aplicación de una diferencia de potencial entre los dos electrodos causa la deposición de cobre en el electrodo más negativo, el cátodo, donde la

reducción es ahora favorable, y causa la disolución del electrodo más positivo, el ánodo, donde la oxidación es favorable.

La termodinámica nos indica las reacciones que son favorables a un determinado potencial, pero no nos da información acerca de la velocidad a la cual se producen las reacciones ni tampoco de la relación que existe entre el sobrepotencial y la corriente establecida en la celda. Esta información es proporcionada por un análisis cinético del problema.

2.2.3. Cinética electroquímica

La intensidad de corriente i , esta relacionada con la velocidad global de la reacción por:

$$i = nF \frac{dn_o}{dt} \quad (2.5)$$

donde n_o es el número de moles de Cu^{2+} que reacciona según 2.2. Esta corriente esta determinada por una serie de factores, de los cuales los más importantes son: el área del electrodo, la barrera de energía para la transferencia de carga en la interfase metal/solución, y el transporte de masa hacia dicha interfase. Normalizando la corriente por el área del electrodo A , se obtiene la densidad de corriente $j = i/A$, con lo cual podemos escribir la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial para la transferencia de carga, según la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left(e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right) \quad (2.6)$$

donde j_0 , la densidad de corriente de intercambio, cuantifica la facilidad de la reacción, α es un coeficiente de transferencia adimensional que mide la simetría de la barrera energética a la reacción, y generalmente vale alrededor de 0.5, para reacciones elementales (de un electrón). Aquí α es el coeficiente para la reducción, y $1 - \alpha$ para la oxidación. El signo de j se ha definido positivo para la reducción.

La forma funcional de la ecuación 2.6 se muestra en la figura 2.2 a), en línea punteada, para un electrodo de cobre inmerso en una solución que contiene iones Cu^{2+} con actividad unitaria.

Para potenciales del electrodo menores a $E_{eq} = 0,3374V$ ocurre la deposición de cobre, de lo contrario se produce la disolución. No es posible, en principio, establecer una corriente arbitrariamente alta para la reducción, debido a que para altos sobrepotenciales la concentración de los reactivos en la superficie del electrodo se anula, y el transporte de masa limita el abastecimiento de especies reducibles que reaccionan en la superficie del metal. Se

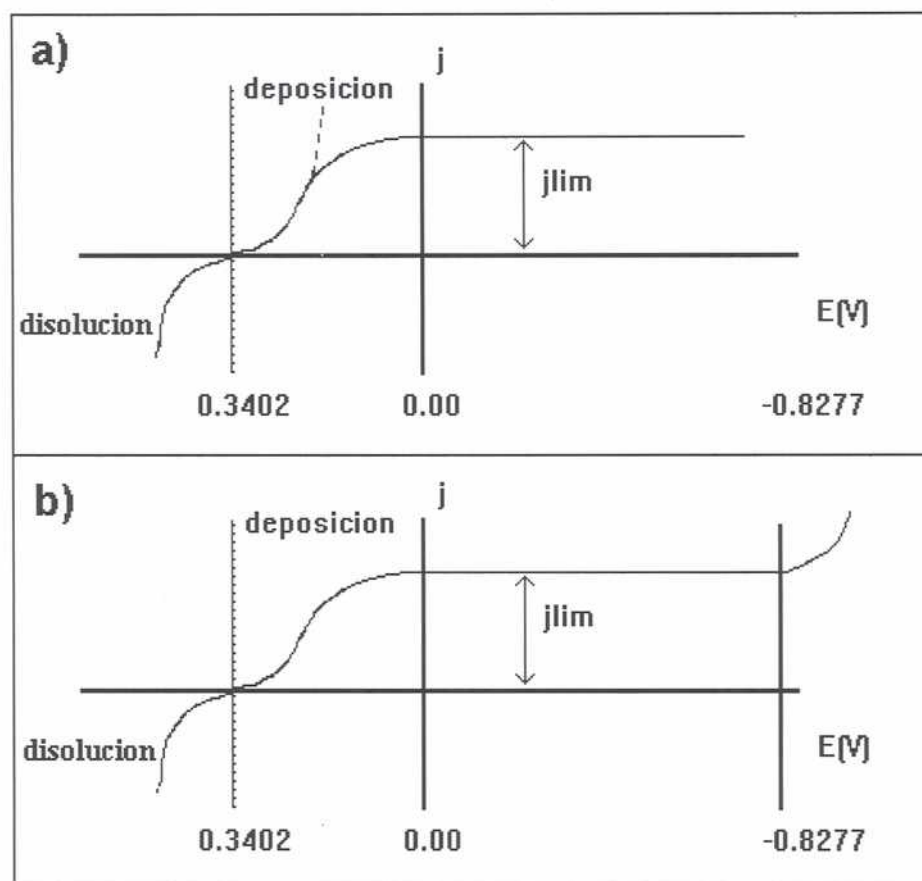
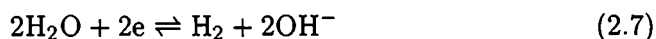


Figura 2.2: Gráfico de la densidad de corriente en función del voltaje: (a) caso ideal donde sólo se produce la electrodeposición de cobre, la línea punteada representa la ecuación 2.5, la línea llena corresponde al caso limitado por la difusión; (b) ejemplo de lo que ocurre con la densidad de corriente cuando existen otras posibles reacciones, en este caso la electrólisis del agua. Los potenciales se han representado poniendo los más negativos hacia la derecha para una mejor visualización.

alcanza entonces una densidad de corriente límite, j_{lim} que dependerá de las posibles formas de transporte. En este caso decimos que estamos bajo condiciones de control por transporte, mientras que si la corriente es determinada por la ecuación 2.6 el control es por transferencia.

En principio, el potencial divergirá negativamente mientras la corriente no podrá sobrepasar el valor límite. En la práctica el potencial cae hasta que se encuentra con otra reacción que sea termodinámica y cinéticamente posible, que puede contribuir ahora a la corriente total. Por ejemplo, la reducción del agua (a PH=7) a -0.8277 V:



Bajo control por transporte, si la difusión es el único modo, la densidad de corriente será mucho menor que si además es posible la migración y la convección. La tendencia del potencial a diverger mientras cae el abastecimiento de reactivos en la superficie metálica puede provocar, y de hecho lo hace, la intervención de procesos de transporte adicionales así como también reacciones suplementarias. El aumento del campo eléctrico incrementa el rol de la migración y puede conducir al movimiento del fluido. Cuando son posibles múltiples reacciones, la densidad de corriente total es la suma de las contribuciones de cada una de ellas.

De lo dicho es claro que la cinética electroquímica esta íntimamente relacionada al transporte de materia hacia la superficie del electrodo. La termodinámica y la cinética relacionan la densidad de corriente y el potencial aplicado pero el transporte determina la concentración $C_0(0, t)$, sin la cual la relación $j - E$ no puede ser establecida.

El acoplamiento entre reacción química y transporte será un tema recurrente en el presente trabajo, por lo cual se examinará a continuación los mecanismos de transporte en sistemas electroquímicos, teniendo presente la importancia en la determinación de las concentraciones en la superficie.

2.2.4. Transporte electroquímico

Un ion metálico puede ser reducido sólo si alcanza la superficie del electrodo. Luego la velocidad a la cual se deposita depende de los procesos de transporte iónico en la solución.

Como se dijo en el capítulo 1, la deposición electroquímica de clusters metálicos ramificados ha tenido auge en la última década debido a su posible relación con el algoritmo propuesto por Witten y Sander [1] y [2], para este tipo de agregaciones. La falla principal que se observa cuando dicho modelo es aplicado a procesos de electrodeposición es que el modelo de

DLA considera un único campo como responsable del proceso, el gradiente de concentraciones, mientras en un modelo simple de electrodeposición al menos deben considerarse tres campos, los gradientes de concentración de los cationes y aniones, además del campo eléctrico.

Un modelo electroquímico que describe el juego entre estos tres campos fue propuesto por J. N. Chazaviel [18], para el crecimiento de un depósito ramificado a partir de una solución binaria sin electrolito soporte, para una celda rectangular bidimensional. El éxito de este modelo consistió en explicar la velocidad de crecimiento del frente del depósito, la cual es simplemente la velocidad a la cual los aniones migran hacia el ánodo mientras el depósito se encuentra en crecimiento.

Sin embargo este último modelo no pudo explicar el mapa de concentraciones observado experimentalmente, con lo cual fue necesario incorporar la convección en la descripción del crecimiento [19] y [20]. La velocidad del fluido es ahora un campo más que debe agregarse a los otros tres campos mencionados arriba. Una de las causas del movimiento del fluido es la electroconvección, debida a las fuerzas de Coulomb que se producen entre la carga positiva del fluido en la zona próxima al depósito y las puntas de la agregación.

Por otro lado, la existencia del transporte por convección natural en electrodeposición, debida al gradiente de concentraciones, es conocida desde hace tiempo, y es una de las razones principales por las cuales se usan celdas delgadas. Sin embargo, la importancia de la convección natural, incluso en las celdas delgadas, solo se ha vuelto apreciable recientemente con las observaciones hechas en las variaciones de los perfiles de concentración [16].

El modelo teórico que se propone, que pretende captar los fenómenos físicos más relevantes del problema, consiste en tomar como base los modelos anteriores, introduciendo el efecto de la gravedad y extendiendo las ecuaciones a tres dimensiones, aspecto que otros autores no tuvieron en cuenta.

Los procesos de transporte iónico están descritos por la ecuación de Nernst-Planck:

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}, t) = -D_k \nabla C_k(\mathbf{r}, t) + \mu_k C_k(\mathbf{r}, t) \nabla \phi(\mathbf{r}, t) + C_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (2.8)$$

que describe tres modos de transporte distintos simultáneos:

- Difusión, el movimiento de las especies en solución en respuesta al gradiente de las respectivas concentraciones, representado por el término $-D_k \nabla C_k(\mathbf{r}, t)$;

- Migración, el movimiento de las especies cargadas debido al campo eléctrico, expresado por $\mu_k C_k(\mathbf{r}, t) \nabla \phi(\mathbf{r}, t)$;
- Convección, el movimiento de las especies debido al flujo hidrodinámico, $C_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$.

Donde D_k es el coeficiente de difusión molecular de la especie k , $C_k(\mathbf{r}, t)$ la respectiva concentración molar en la posición \mathbf{r} y a tiempo t , μ_k es la movilidad iónica de la especie, $\phi(\mathbf{r}, t)$ es el campo potencial eléctrico escalar, y $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ es el campo de velocidades vectorial que describe el movimiento del fluido.

En el presente caso, de sulfato de cobre, se usarán los índices A y C para las distintas especies a considerar: aniones, SO_4^{2-} , y cationes, Cu^{2+} . En general, si existieran otras especies adicionales que posean carga o sean electroactivas, deberían ser incorporadas al modelo. Este es el caso de soluciones de cationes de transición como cinc o cobre, que como son algo ácidos debe considerarse la concentración de iones H^+ . Sin embargo, en el siguiente modelo no se tendrá en cuenta, suponiendo que la solución es aproximadamente neutra.

2.3. Aproximación de cuasi-neutralidad

En esta sección se presentará la aproximación llamada de cuasi-neutralidad y se analizará su validez para los problemas que se tratarán.

Supondremos que se puede aplicar la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión y la movilidad, que en principio es correcto para bajas concentraciones.

La evolución de la concentración de especies iónicas en un electrolito se rige por el sistemas de ecuaciones ya presentado. Pero cuando se puede despreciar el efecto de la convección, resulta que el sistema de ecuaciones posee una solución analítica.

Lo que ocurre cerca de un electrodo en presencia de un proceso faradaico es un problema especialmente interesante.

Si se reescriben las ecuaciones en términos de los fenómenos de transporte, la contribución a la corriente de una determinada especie i esta caracterizada por el número de transporte t_i :

$$t_i = z_i e C_i \mu_i / \kappa \quad (2.9)$$

donde κ es la conductividad total definida como:

$$\kappa = \sum_j z_j e C_j \mu_j \quad (2.10)$$

En el electrodo algunas especies pueden ser consumidas, mientras otras pueden ser producidas. Estas especies se denominan electroactivas, pero este rol no tiene nada que ver con la participación en la conductividad del electrolito.

Si se supone la existencia de una capa de difusión a una distancia d del electrodo, se puede decir que la convección mantiene la concentración a valores equivalentes a los del seno del electrolito, y que a distancias menores a d , la convección puede ser despreciada. La importancia de la validez de esta hipótesis, es que el hecho de despreciar la convección hace posible encontrar una solución exacta al problema planteado, como se verá a continuación.

2.3.1. Electrodo de metal M en una solución de electrolito M^+X^- : estado estacionario

Si se considera el caso de un electrodo de metal M en una solución de electrolito M^+X^- , se pueden reescribir algunas de las ecuaciones ya presentadas. Usando la letra c para cationes y la letra a para aniones, y considerando las ecuaciones en una dimensión, se tiene para la densidad de corriente:

$$J_c = -eD_c \frac{dC_c}{dx} + C_c e \mu_c \frac{d\phi}{dx} \quad (2.11)$$

$$J_a = -eD_a \frac{dC_a}{dx} - C_a e \mu_a \frac{d\phi}{dx} \quad (2.12)$$

La aproximación de cuasineutralidad establece que $C_c = C_a$, de ahora en más C .

La condición de borde en el electrodo es $J_c = J$ (ya sea la disolución del metal o la deposición), y $J_a = 0$ (los aniones en este caso son una especie indiferente). En el estado estacionario, la conservación de las especies en $x \neq 0$ implica que J_c y J_a sean constantes. Luego tenemos:

$$J = -eD_c \frac{dC}{dx} + C e \mu_c \frac{d\phi}{dx} \quad (2.13)$$

$$0 = -eD_a \frac{dC}{dx} - C e \mu_a \frac{d\phi}{dx} \quad (2.14)$$

Si eliminamos $\frac{d\phi}{dx}$ usando ambas ecuaciones se obtiene:

$$J = -e \left(D_c + D_a \frac{\mu_c}{\mu_a} \right) \frac{dC}{dx} \quad (2.15)$$

Para concentraciones muy diluidas, D y μ satisfacen la relación de Einstein,

$$D_c/\mu_c = kT/z_c e \quad (2.16)$$

con lo cual tenemos:

$$J = -2eD_c \frac{dC}{dx} \quad (2.17)$$

Esto significa que la concentración varía linealmente con x en la capa de difusión. El factor 2 surge de la relación entre los dos tipos de iones involucrados. Para el caso más general de un catión de carga $Z_c e$ y un anión de carga $-Z_a e$ el factor 2 sería reemplazado por $Z_c(1 + Z_c/Z_a)$.

Aquí otra vez un gradiente de concentración uniforme aparece en la capa de difusión cuando una corriente fluye a través de la interfase. La concentración en la superficie del electrodo es:

$$C(0) = C_0 + \frac{Jd}{2eD_c} \quad (2.18)$$

de la integración directa de la ecuación 2.15 en $x = d$.

La caída del potencial en la capa de difusión puede ser calculada a partir de la ecuación 2.14, obteniendo:

$$\phi(0) - \phi(d) = \frac{k_b T}{e} \int_{C_0}^{C(0)} \frac{dC}{C} = \frac{k_b T}{e} \ln \left(1 + \frac{Jd}{2eD_c C_0} \right) \quad (2.19)$$

Esto es equivalente a la ecuación 2.4. Notar que la medición del potencial del electrodo también involucra una contribución de Nernst, correspondiente a la carga en la concentración metal-ion en la superficie. Esta contribución es igual al resultado anterior. Luego el cambio en el potencial del electrodo es dos veces el resultado obtenido. Esto está en contraste al caso en presencia de un electrolito soporte. En este último caso la caída de potencial en la capa de difusión es mucho más chica que $\frac{k_b T}{e}$ y el cambio en el potencial del electrodo se reduce al término de Nernst.

Esta última relación podría ser útil para tener una idea de las magnitudes involucradas cuando se está fuera del equilibrio también, ya que siempre se puede estar seguro que si se toma un entorno lo suficientemente cerca del electrodo se pueden plantear estas ecuaciones y de este modo poder contar con una condición de borde para la resolución de ecuaciones más complicadas que no tienen soluciones analíticas.

En condiciones muy lejos del equilibrio, la aproximación de cuasi neutralidad ya no se puede sostener. En contraste con lo que se ha planteado hasta

ahora, en estos casos aparecen cargas espaciales, generalmente débiles, pero que se extienden a toda la celda y que no está limitada a una capa interfacial delgada. La ecuación de Poisson se debe expresar en su forma explícita. Este régimen de transporte generalmente se lo denomina como SCLC (space-charge limited currents) corrientes limitadas por las cargas espaciales, y da origen a comportamientos poco intuitivos.

Para sobrepotenciales mayores a $\frac{k_b T}{e}$ la concentración de la sal se vuelve tan escasa cerca del cátodo que ya no se puede sostener la electroneutralidad, y un régimen SCLC tiende a desarrollarse. Para el caso más general de cationes de carga $Z_c e$ y aniones de carga $Z_a e$, y un voltaje aplicado superior $V \gg \frac{k_b T}{e}$, la densidad de corriente en el estado estacionario sería [21]:

$$|J| = \frac{e D_c C_0}{d} \left(1 + \frac{Z_a}{Z_c} \right) \quad (2.20)$$

donde $C_0 = Z_c C_{c0} = Z_a C_{a0}$. Las concentraciones en la región de SCLC serían:

$$C_a \ll C_c = \left[\frac{k \epsilon_0 J}{2 Z_c^2 e^2 \mu_c (x_1 - x)} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

donde el espesor de la región de SCLC está dada por:

$$x_1 \approx \left[\frac{9 k \epsilon_0 \mu_c V^2}{8 |J|} \right]^{1/3} \quad (2.22)$$

La caída de potencial aparecería en su mayoría a lo largo de la región SCLC. El campo eléctrico en esta zona sería del orden de $V/x_1 \sim (V |J| / (k \epsilon_0 \mu_c))^{1/3}$.

Si se considera los órdenes de magnitud típicos de trabajos ya publicados [21], se tendría: $V \sim 1V$, $n_0 \sim 0,01 \text{ mol/L}$, $D_c \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $d \sim 1 \text{ cm}$, con lo cual se obtiene $|J| \sim 10^{-1} \text{ A/m}^2$, $x_1 \sim 10^{-5} \text{ m}$, y $\epsilon_{SCLC} \sim 10^5 V/\text{m}$.

En la práctica, este estado de equilibrio es raramente alcanzado debido al desarrollo de la región SCLC y el alto campo eléctrico alcanzado llevan a varios nuevos efectos, que tienen una profunda consecuencia en el comportamiento del sistema. Primero, debido al alto campo eléctrico local, la interfase de crecimiento se vuelve inestable y se pasa de un crecimiento compacto a uno extremadamente ramificado. Esto seguramente debido al súbito aumento de la proporción de nucleación de pequeños cristales metálicos. Un aspecto notable es que la región de SCLC tiende a crecer con la velocidad de migración de los aniones en el campo eléctrico frente a ella, luego el frente del depósito ramificado avanza también con la velocidad de los aniones $-\mu_a \epsilon$, una predicción verificada experimentalmente [22]. La presencia de una carga

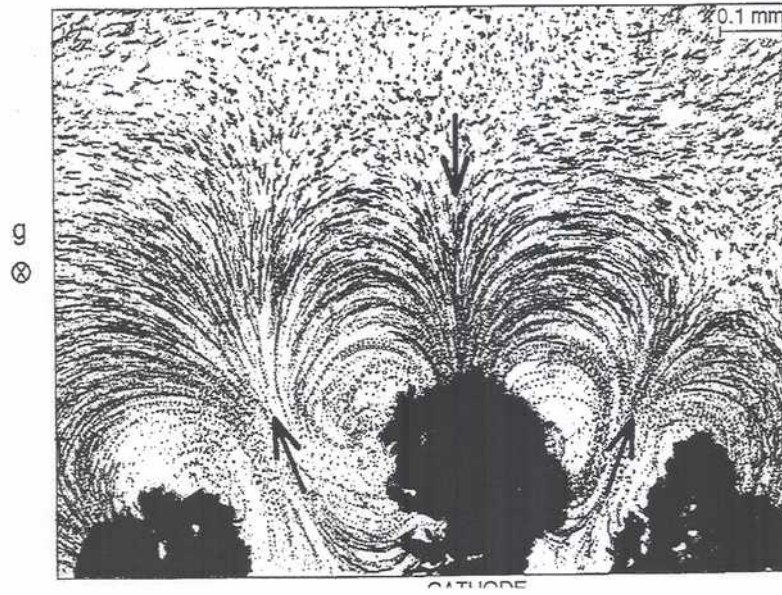


Figura 2.3: Visualización del flujo convectivo alrededor del depósito en crecimiento utilizando partículas trazadoras. Electroconvección, las flechas indican la dirección del flujo [16].

eléctrica neta hace que el electrolito experimente una fuerza de Coulomb por unidad de volumen que se puede expresar de la siguiente forma:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \vec{e}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Esta fuerza es especialmente intensa cerca de las puntas del depósito en crecimiento, donde la densidad de carga espacial ρ y el campo eléctrico local asociado ϵ son los más intensos. Esto da origen a la convección del electrolito, o electroconvección, debido a su origen, alrededor de las puntas en crecimiento, un efecto confirmado por los experimentos realizados y trabajos recientes [16]. La forma del movimiento electroconvectivo, cerca del depósito, se puede visualizar como en la figura 2.3 a través de partículas trazadoras ([19], [23]). El flujo de fluido consiste de vórtices contra-rotantes convergentes a las puntas del crecimiento. El análisis tridimensional muestra que lo que aparentemente son dipolos, en tres dimensiones consisten en toroides donde en su parte central se produce el crecimiento de la punta de la agregación. Cuando varias ramas se encuentran lo suficientemente cerca se puede apreciar un arreglo de vórtices, semejantes a dipolos.

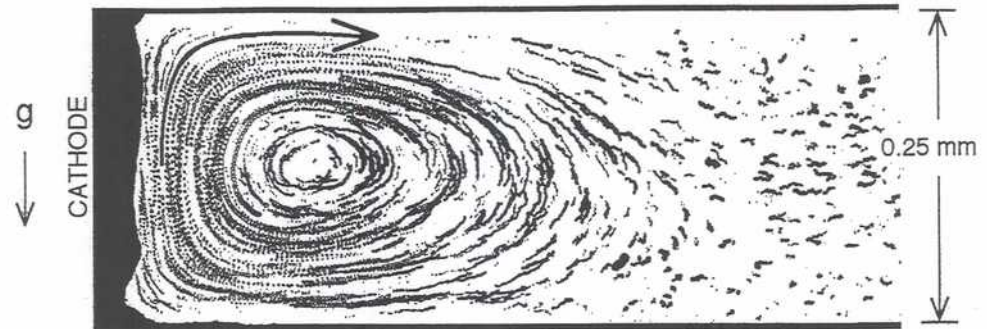


Figura 2.4: Visualización del flujo convectivo alrededor del depósito en crecimiento utilizando partículas trazadoras. Gravitocoñección, las flechas indican la dirección del flujo [16].

Por otro lado se debe considerar la fuerza motriz del flujo convectivo debido a la gravedad, ésta es enteramente diferente al flujo electroconvectivo y se puede apreciar en la figura 2.4. Mientras el proceso electroquímico genera una zona de carga cerca del depósito, también se produce la disminución de la concentración del electrolito. Como consecuencia se crea un gradiente de concentraciones, que es suficiente para originar el movimiento del electrolito. Dicho gradiente de concentración se forma en ambos extremos de la celda (cátodo y ánodo), generando un movimiento convectivo que va alcanzando toda la celda en forma progresiva.

Capítulo 3

Modelo Matemático

3.1. Introducción

El problema de las celdas electrolíticas delgadas desde el punto de vista físico-químico se ha presentado en el capítulo anterior. En este capítulo se presentará un modelo matemático macroscópico para el transporte iónico basado en primeros principios. Las suposiciones en que se basa son:

- La solución esta compuesta por un electrolito simple C A (donde C es el catión y A es el anión) en un medio fluido continuo incompresible caracterizado por una constante dieléctrica ϵ y un coeficiente de viscosidad ν . Los cationes poseen una carga eléctrica $z_C e$ y los aniones $-z_A e$, donde e es la carga del electrón.
- El transporte de iones está impulsado por los gradientes de concentración y de potencial, y el movimiento convectivo del fluido. La interacción entre iones se desprecia.
- El campo eléctrico actúa sobre el fluido a través de la fuerza neta ejercida sobre los iones en las regiones donde existe desbalance de cargas.

3.2. Desarrollo del modelo 3D

El modelo matemático para las celdas electrolíticas delgadas en ausencia de agregación, se presentó por primera vez en [24]. Posteriormente se redefinieron algunos números adimensionales en forma más conveniente y finalmente se llegó al sistema de ecuaciones que se presenta a continuación.

Teniendo en cuenta la ley de conservación de la masa, por la cual:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad (3.1)$$

Y utilizando la ecuación de Nernst-Planck vista en el capítulo anterior 2.8, se obtiene para cationes y aniones:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot C) = D_C \nabla^2 C + \mu_C [\nabla(C \cdot \nabla \phi)] \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot A) = D_A \nabla^2 A - \mu_A [\nabla(A \cdot \nabla \phi)] \quad (3.3)$$

Para determinar la evolución de los campos de concentración se debe considerar el campo eléctrico que está gobernado por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} (z_C C - z_A A) \quad (3.4)$$

junto con la ecuación de Navier-Stokes para el fluido incompresible:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_o} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}_e}{\rho_o} + \frac{\mathbf{f}_g}{\rho_o} \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.6)$$

donde P es la presión función de x , y y z ; ν es la viscosidad del electrolito. A los efectos de cerrar el modelo se propone la siguiente aproximación (análoga a la aproximación de Boussinesq en el problema de Rayleigh-Benard, en la que la densidad es sólo función de la temperatura). Aquí la densidad, ρ , resulta función de la concentración de cationes y aniones y de un valor promedio ρ_o , dada por:

$$\rho = \rho_o (1 + \alpha_A \Delta A + \alpha_C \Delta C) \quad (3.7)$$

con α_A y α_C definidas como:

$$\alpha_A = \frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \rho}{\partial A}, \quad \alpha_C = \frac{1}{\rho_o} \frac{\partial \rho}{\partial C} \quad (3.8)$$

Los subíndices A y C indican la especie de ion considerada, aniones y cationes. Los forzantes en la ecuación de Navier-Stokes, 3.5, son los debidos a la presencia del campo eléctrico \mathbf{E} , y al campo gravitatorio \mathbf{g} . De este modo

se obtienen dos términos cuyos subíndices indican su origen, eléctrico para e , y gravitatorio para g :

$$\mathbf{f}_e = e\mathbf{E}(z_C C - z_A A) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{f}_g = -\rho\mathbf{g} \quad (3.10)$$

e es la carga del electrón, z_C y z_A son el número de carga de los cationes y aniones respectivamente. Si se aplica el rotor a la ecuación 3.5, se puede eliminar el término que contiene el gradiente de presiones, ya que el rotor de un gradiente es idénticamente nulo. Usando la ecuación de continuidad 3.6 y la siguiente identidad:

$$\nabla \times (\nabla \times \Psi) = \nabla(\nabla \cdot \Psi) - \nabla^2 \Psi \quad (3.11)$$

nos queda un sistema de ecuaciones en términos de la vorticidad Ω y la función corriente Ψ , donde ambas son funciones vectoriales para el problema en 3 dimensiones.

$$\mathbf{v} = \nabla \times \Psi \quad (3.12)$$

$$\Omega = \nabla \times \mathbf{v} \quad (3.13)$$

Con el propósito de reducir la complejidad del problema descripto, se realiza un análisis dimensional, introduciendo las siguientes variables:

$$x' = x/x_0 ; y' = y/x_0 ; z' = z/x_0 ; u' = u/u_0 ; v' = v/u_0 ; w' = w/u_0 ;$$

$$C' = C/C_0 ; A' = A/C_0 ; \phi' = \phi/\phi_0 ;$$

donde las variables con subíndice son tomadas como los valores de referencia que se discuten más adelante. El sistema resultante, omitiendo los subíndices, resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot C) = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C [C \nabla^2 \phi + \nabla C \cdot \nabla \phi] \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot A) = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A [A \nabla^2 \phi + \nabla A \cdot \nabla \phi] \quad (3.15)$$

$$\nabla^2 \phi = -Po_C C + Po_A A \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} + \nabla \times (\Omega \times \mathbf{v}) = \frac{1}{Re} \nabla^2 \Omega + Ge_C (\nabla \phi \times \nabla C) - Ge_A (\nabla \phi \times \nabla A) - [Gg_A (\nabla \times A) + Gg_C (\nabla \times C)] \cdot \frac{\mathbf{g}}{g} \quad (3.17)$$

Donde Ω esta definida como:

$$\Omega = -\nabla^2 \Psi \quad (3.18)$$

Reemplazando 3.12 en 5.8, 3.15 y 3.17, se obtiene un sistema cerrado de cinco ecuaciones con cinco incógnitas: A , C , ϕ , Ω y Ψ , las tres primeras son escalares y las dos últimas son vectoriales.

3.2.1. Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno para el sistema de ecuaciones planteado se aplican en la región tridimensional limitada por los planos $x = 0$, X , $y = 0$, Y y $z = 0$, Z .

La especificación de las condiciones de contorno para la función vectorial corriente, en el caso de una superficie plana e impermeable es:

Para el plano $x = 0, 1$,

$$\frac{\partial \psi_x}{\partial x} = 0, \psi_y = \psi_z = 0. \quad (3.19)$$

Para el plano $y = 0, 1$,

$$\frac{\partial \psi_y}{\partial y} = 0, \psi_x = \psi_z = 0. \quad (3.20)$$

Para el plano $z = 0, 1$,

$$\frac{\partial \psi_z}{\partial z} = 0, \psi_x = \psi_y = 0. \quad (3.21)$$

Las condiciones a plantear para la vorticidad asumen que las paredes de la celda electrolítica son fijas, no hay deslizamientos sobre las mismas, por lo tanto las derivadas tangentes a la superficie de las componentes de la velocidad deben ser cero. De este modo, si escribimos la vorticidad en componentes cartesianas como $\Omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$, y la velocidad como $\mathbf{v} = (u, v, w)$:

Para el plano $x = 0$,

$$\omega_x = 0, \omega_y = -\frac{\partial w}{\partial x}, \omega_z = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.22)$$

Para el plano $y = 0$,

$$\omega_x = \frac{\partial w}{\partial y}, \omega_y = 0, \omega_z = -\frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.23)$$

Para el plano $z = 0$,

$$\omega_x = -\frac{\partial v}{\partial z}, \omega_y = \frac{\partial u}{\partial z}, \omega_z = 0 \quad (3.24)$$

Y de igual modo para las tres paredes restantes.

Para la concentración de cationes, tenemos que el balance es:

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = -z_C F_j - j_C \quad (3.25)$$

donde la densidad de corriente j está dada por la ecuación 2.6 del capítulo anterior. El sobrepotencial está relacionado con el potencial en $y = 0$ por:

$$\eta = \phi(0, t) - \phi_{eq}(0, t) \quad (3.26)$$

y por el potencial de equilibrio,

$$\phi_{eq}(0, t) = \phi_{eq}(0, 0) + (RT/nF) \ln[C_0(0, t)/C_0] \quad (3.27)$$

Con estas ecuaciones los valores de $C_0(0, t)$ y $\phi(0, t)$ están determinados.

Para la concentración de aniones se asume que el flujo de aniones es cero tanto en el cátodo como en el ánodo. Para ello directamente se utiliza la ecuación 2.8:

$$\mathbf{J}_A(x, y, 0) = \mathbf{J}_A(x, y, Z) = -D_A \nabla A + \mu_A A \nabla \phi = 0 \quad (3.28)$$

El potencial eléctrico debe cumplir las siguientes expresiones en el cátodo y en el ánodo respectivamente:

$$\phi(x, 0, z) = -\frac{kT}{z_C e \phi_0} \ln[C(x, y, 0)] \quad (3.29)$$

$$\phi(x, Y, z) = 1 - \frac{kT}{z_C e \phi_0} \ln[C(x, y, Z)] \quad (3.30)$$

Las condiciones de contorno para (x, y, z) sobre las paredes laterales de la celda son:

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \frac{\partial A}{\partial n} = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (3.32)$$

Estas últimas ecuaciones completan las condiciones de contorno necesarias para resolver el sistema completo en tres dimensiones.

3.2.2. Los números adimensionales

De la adimensionalización utilizada surgen los siguientes números adimensionales.

Número de Reynolds:

$$Re = \frac{u_0 x_0}{\nu} \quad (3.33)$$

Número de Migración:

$$M_i = \frac{\mu_i \phi_0}{x_0 u_0} \quad (3.34)$$

Número de Peclet:

$$Pe_i = \frac{x_0 u_0}{D_i} \quad (3.35)$$

Número de Poisson:

$$Po_i = \frac{x_0^2 C_{0i} e}{\epsilon \phi_0} \quad (3.36)$$

Número de Grashof eléctrico:

$$Ge_i = \frac{e C_{0i} \phi_0}{\rho_0 u_0^2} \quad (3.37)$$

Número de Grashof gravitatorio:

$$Gg_i = \frac{g \alpha_i C_{0i} x_0}{u_0^2} \quad (3.38)$$

donde el índice i indica la especie de ion, $i = C$ para cationes o $i = A$ para aniones.

La variable x_0 es una longitud de referencia a elegir. De acuerdo a la escala del proceso analizado, puede elegirse como la distancia entre electrodos, la separación entre ramas del depósito, o el espesor de la doble capa.

La variable u_0 es una velocidad de referencia que puede ser definida en términos de:

- a) $u_0 = \frac{\nu}{x_0}$, con lo cual $Re = 1$.
- b) $u_0 = \frac{D}{x_0}$ donde D es D_A o D_C , y de este modo resulta $Pe = 1$.
- c) $u_0 = \mu E_0$ donde μ puede ser μ_A o μ_C , con lo cual $Mi = 1$.

En los experimentos reales los valores de los parámetros físicos que corresponden a una solución de sulfato de cobre diluida en agua destilada a una concentración de 0.01 mol dm^{-3} son: $\mu_C = 5,37 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$, $\mu_A = 8,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$, $D_A \cong D_C \cong 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $\nu = 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $z_C = z_A = 2$, $T = 293K$ y $C_0 = 1 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$.

Siguiendo el caso c), y asumiendo que μ y E_0 son del orden de 10^{-4} y 10^3 , respectivamente, una estimación de u_0 es $0,1 \text{ cm/s}$, de acuerdo con los valores típicos experimentales. El potencial de referencia se elige como el potencial promedio entre los dos electrodos.

En esta aproximación no se tiene en cuenta la influencia del fluido y de reacciones químicas secundarias.

Este modelo debe ser interpretado en un dominio cuya evolución en el tiempo determina depósitos ramificados [25] y [26].

Eligiendo como valores de referencia para $x_0 = 1 \text{ cm}$, para $u_0 = 0,1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ y para $\phi_0 = 1 \text{ V}$; los números adimensionales toman los valores:

$$\begin{aligned} Re &= 1,0 \times 10^1, \\ M_A &= 1,0 \times 10^0, \quad M_C = 1,52 \times 10^0, \\ Po_A &= 1,11 \times 10^{10}, \quad Po_C = 1,11 \times 10^{10}, \\ Ge_A &= 8,33 \times 10^2, \quad Ge_C = 8,33 \times 10^2, \\ Gg_C &= 3,31 \times 10^{20}, \quad Gg_A = 3,31 \times 10^{20}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Un incremento en el número de Re , dejando todos los otros números constantes, produce un incremento del movimiento convectivo del fluido, es una medida de las velocidades del flujo.

Un incremento de los números $M_A(M_C)$ aumentan el transporte por migración. Un incremento en los números de $Po_C(Po_A)$ aumentan el término fuente en la ecuación de Poisson y por consecuencia la curvatura del potencial eléctrico; esto reduce el espesor de la capa límite. Este último número, que es órdenes de magnitud mayor que el resto de los números adimensionales, es extremadamente importante ya que gobierna la naturaleza de la perturbación de todo el sistema y, en particular, el término fuente en la ecuación de Poisson del potencial electrostático.

3.3. Aproximación de celdas delgadas

En la sección anterior se ha presentado un modelo macroscópico para el transporte de iones, en tres dimensiones, a partir de primeros principios. Este involucra la difusión, la migración y la convección de los iones debida a la combinación de fuerzas eléctricas y gravitatorias. Dada la complejidad del modelo resultante, se proponen dos modelos bidimensionales que lo aproximan: un modelo en el plano horizontal en el cual la tercera dimensión, que es colineal a la dirección de la fuerza gravitatoria, se hace tender a cero (de

este modo se obtiene un modelo para celdas delgadas o bidimensionales, en el cual el efecto de la fuerza gravitatoria es nula, y sólo actúan las fuerzas eléctricas); el otro modelo, perpendicular al primero, es coplanar con el campo de fuerzas gravitatorias, y por consiguiente una variación en la concentración del electrolito hace que por el principio de Arquímedes se produzca desplazamiento de fluido por lo que denominaremos gravitoconvección. Es de notar sin embargo, que si bien las fuerzas eléctricas no son nulas en este caso, como se desearía para desacoplar los dos modelos, se asumirá que son prácticamente despreciables frente a las fuerzas gravitatorias dominantes. Por tanto podemos concluir que de esta forma se obtienen dos modelos en los cuales se pueden analizar en forma independiente, aunque representen la realidad en forma aproximada, los efectos de la electroconvección y la gravitoconvección.

3.3.1. Modelo horizontal

A continuación se presentan las ecuaciones resultantes de hacer tender a cero la tercer dimensión en el eje de coordenadas z , con lo cual se obtiene un modelo para celdas delgadas en el cual las fuerzas eléctricas son las únicas presentes, dado que la fuerza gravitatoria es perpendicular a los posibles gradientes de concentraciones que se produzcan en el plano de la celda. Del sistema de ecuaciones 5.8-3.12, se obtiene el siguiente sistema:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C (\nabla C \cdot \nabla \phi + C \nabla^2 \phi) \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + u \frac{\partial A}{\partial x} + v \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A (\nabla A \cdot \nabla \phi + A \nabla^2 \phi) \quad (3.41)$$

$$\nabla^2 \phi = -Po_C C + Po_A A \quad (3.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_z}{\partial t} + u \frac{\partial \omega_z}{\partial x} + v \frac{\partial \omega_z}{\partial y} = \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega_z + \\ Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\omega_z = - \left(\frac{\partial^2 \psi_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial y^2} \right) \quad (3.44)$$

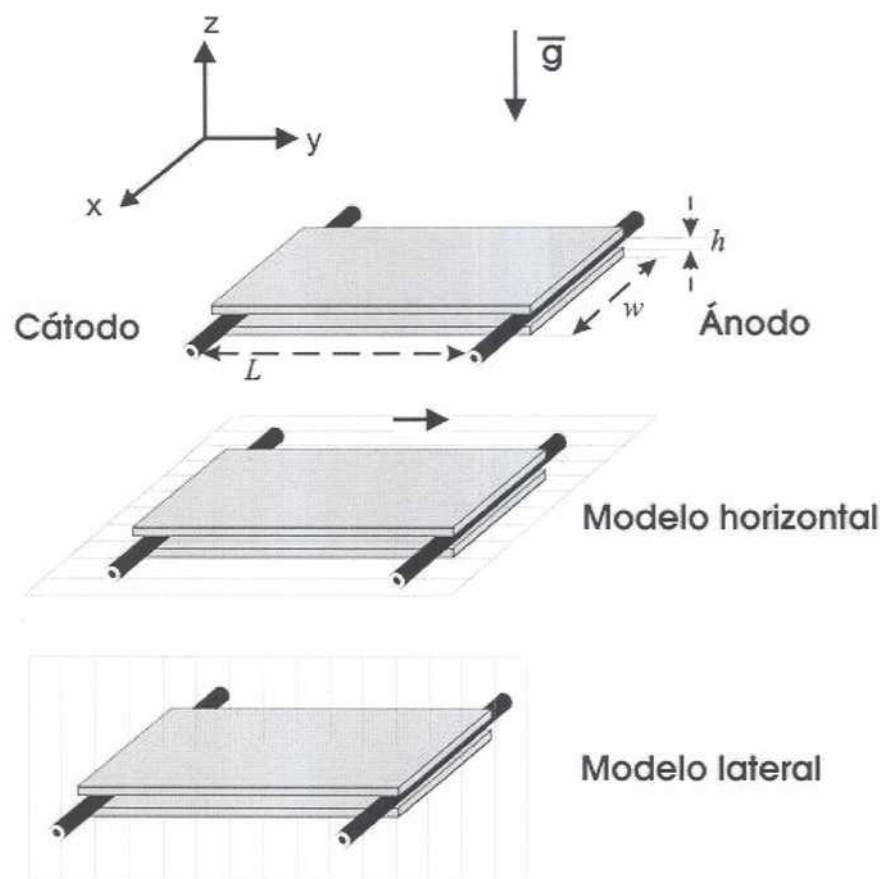


Figura 3.1: Esquema de la celda en el modelo 3D, y los distintos cortes en 2D.

$$u = \frac{\partial \psi_z}{\partial y} \quad (3.45)$$

$$v = -\frac{\partial \psi_z}{\partial x} \quad (3.46)$$

El sistema de ecuaciones 3.40 a 3.46 determinan el modelo que llamaremos horizontal.

3.3.2. Modelo lateral

Continuando con la idea de simplificar el modelo, si en lugar de hacer tender a cero la tercer coordenada z , se realiza un corte perpendicular al eje de coordenadas x , y se toma el plano z - y , sin cambiar la orientación de la celda, a partir de las ecuaciones 5.8 a 3.12 se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C (\nabla C \cdot \nabla \phi + C \nabla^2 \phi) \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + v \frac{\partial A}{\partial y} + w \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A (\nabla A \cdot \nabla \phi + A \nabla^2 \phi) \quad (3.48)$$

$$\nabla^2 \phi = -Po_C C + Po_A A \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_x}{\partial t} + v \frac{\partial \omega_x}{\partial y} + w \frac{\partial \omega_x}{\partial z} = & \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega_x - Gg_C \frac{\partial C}{\partial y} - Gg_A \frac{\partial A}{\partial y} + \\ & Ge \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial A}{\partial z} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\omega_x = - \left(\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial z^2} \right) \quad (3.51)$$

$$v = \frac{\partial \psi_x}{\partial z} \quad (3.52)$$

$$w = -\frac{\partial \psi_x}{\partial y} \quad (3.53)$$

Si bien en este sistema no se ha podido desacoplar las fuerzas eléctricas de las gravitatorias, el hecho que el problema se haya reducido a dos dimensiones hace posible su resolución computacional en un tiempo razonable.

3.4. Conclusiones

Se ha presentado un modelo teórico con el objeto de describir los fenómenos físicos más relevantes del problema de electrodeposición en celdas delgadas. El mismo se basa en modelos anteriores, introduciendo el efecto de la gravedad y extendiendo las ecuaciones a tres dimensiones, aspecto que otros autores no tuvieron en cuenta.

Los números adimensionales hallados, a partir del sistema de ecuaciones propuesto, demuestran que el régimen de transporte que se establece en dichas celdas es predominantemente convectivo, y que el efecto de la gravedad no puede despreciarse, aun en celdas muy delgadas.

Por último, de acuerdo a lo obtenido, los valores experimentales de las variables de control bajo las cuales se producen depósitos en forma ramificada, están lejos de poder ser descritas por un modelo tipo DLA, donde la difusión es el único modo de transporte, como se había considerado hasta no hace mucho tiempo.

En los capítulos siguientes se presentan resultados experimentales que avalan lo expuesto en el párrafo anterior y que sirven de referencia para los resultados numéricos que se presentan en el capítulo 6.

Capítulo 4

Celda electrolítica delgada horizontal

4.1. Introducción

El objetivo del presente capítulo es profundizar el estudio, en forma experimental, de las variables de control del proceso de electrodeposición y su influencia en la morfología del depósito y, específicamente, el papel de la convección.

En particular se analizan los distintos frentes de transporte durante el crecimiento del depósito en celdas electrolíticas delgadas. Se utilizaron simultáneamente las técnicas de Schlieren y seguimiento de partículas trazadoras para seguir el desarrollo de los frentes de concentración y los rollos de convección en flujos gravitoconvectivos dominantes.

Estos experimentos revelan que los frentes de concentración y la gravitoconvección que se desarrolla cerca de los electrodos en los primeros segundos, antes de la aparición del depósito, son coincidentes y los dos evolucionan juntos.

4.2. El sistema experimental

Se diseñaron distintas celdas electrolíticas de acuerdo a los objetivos experimentales buscados. A continuación se describe el diseño y se detallan las ventajas y desventajas de cada una de ellas y sus utilidades. La celda plana delgada se construyó sobre una base de acrílico, sobre la cual se montan un par de portaobjetos de microscopio, los cuales se encuentran separados por dos alambres delgados de cobre que hacen a la vez de espaciadores y

40CAPÍTULO 4. CELDA ELECTROLÍTICA DELGADA HORIZONTAL

de electrodos. Los portaobjetos se mantienen unidos con un marco de acero inoxidable que posee cuatro tornillos en cada uno de sus vértices que permiten ajustar la muestra. La figura 4.1 muestra un esquema de la celda construida.

Las dimensiones de la celda están dadas por el tamaño de los portaobjetos de microscopio, 25 mm x 75 mm, y el espesor del alambre de cobre utilizado, típicamente entre 0.05 y 0.2 mm. Luego la configuración resultante es rectangular. El objetivo es reproducir una geometría casi bidimensional en la cual el espesor de la celda es por lo menos un orden de magnitud menor que las restantes dimensiones.

Existe dos formas de llenar la celda. Una es por capilaridad, donde primero se arma la celda y luego cuidadosamente por uno de sus extremos se introduce el electrolito con una jeringa en forma lenta, tal que el líquido vaya llenando el espacio entre electrodos. Esta técnica es muy efectiva para evitar contaminación con el aire, pero es muy dificultosa cuando los espesores de la celda son del orden de 0.05 mm. Además los vidrios deben estar sumamente limpios para que el llenado del intersticio sea en forma pareja. La otra forma es colocar unas gotas del electrolito sobre un extremo del portaobjetos inferior de la celda. Luego se coloca el portaobjetos superior apoyando primero sobre las gotas, de tal forma de formar un menisco y luego se baja lentamente el otro extremo del vidrio. Esta técnica es más sencilla que la anterior, pero existe la desventaja que la maniobra descrita arriba sólo se puede efectuar una vez, ya que los dos vidrios quedan fuertemente unidos por la tensión superficial del líquido atrapado, y en caso de quedar alguna burbuja de aire atrapada debe comenzarse todo el proceso desde el principio. Aunque es posible separar ambos portaobjetos para sacar alguna burbuja de aire atrapada, y luego rellenar, se pudo observar que este hecho modifica la morfología del crecimiento posterior, atribuyendo ésto al excesivo contacto del electrolito con el aire en el proceso de llenado.

Para registrar la diferencia de potencial establecida entre el cátodo y el ánodo en la celda electrolítica, así como para establecer la intensidad de corriente que circulaba por la misma, se contó con un multímetro digital TEC con una interfase RS-232 a una PC. Se utilizó el programa RecMeter, compatible con la interfase, para grabar los datos obtenidos, para luego ser volcados en una planilla de cálculo estándar.

La solución de electrolito se preparó con sulfato de cobre pentahidratado de pureza 99.99 % de Aldrich Chemical Co. Se disolvió en agua purificada con un equipo Milli-Q de Millipore, para obtener concentraciones de 0.1 a 1 molar.

Los portaobjetos para armar la celda se limpiaron cuidadosamente con

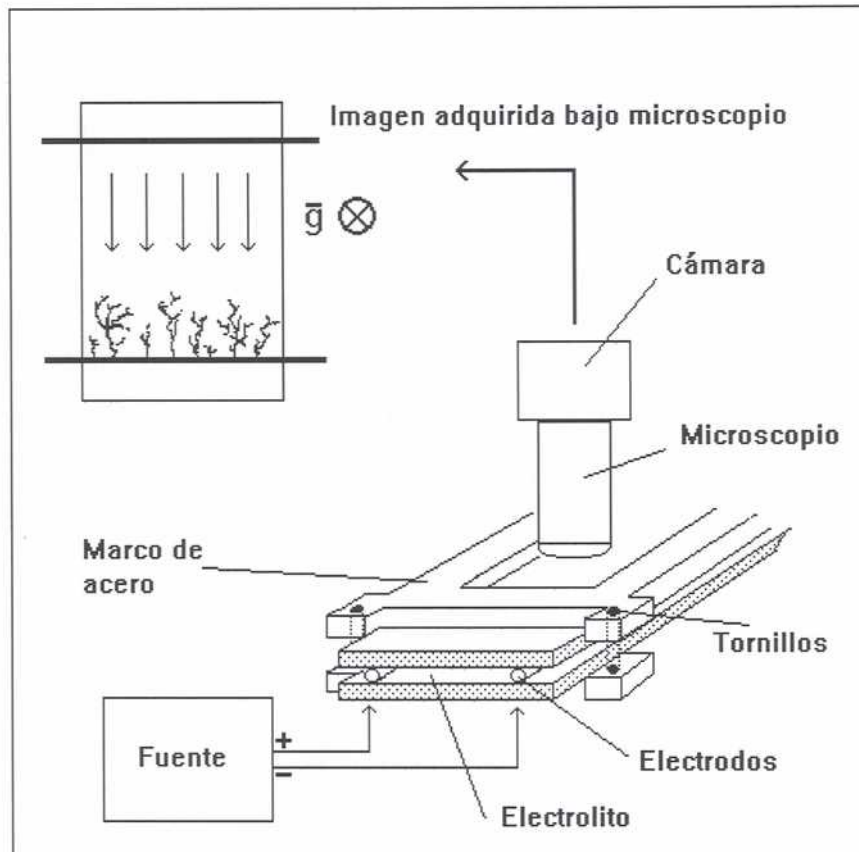


Figura 4.1: Esquema de la celda plana delgada en posición horizontal y orientación del microscopio para su observación.

detergente no-iónico biodegradable al 10 %. Se dejaban los mismos sumergidos en la solución limpiadora por 24 hs. aproximadamente y luego se enjuagaba con agua destilada para finalmente ser secados al ambiente.

Los electrodos utilizados, tanto el alambre como la chapa de cobre, fueron previamente limpiados sumergiéndolos por unos segundos en ácido clorhídrico diluido y luego enjuagando con agua destilada.

Para hacer la electrodeposición a corriente constante se utilizó una fuente construida en el laboratorio. Los crecimientos a voltaje constante fueron hechos con una fuente comercial cuyo rango oscila entre 0-30 volts.

Posteriormente se contó con un Potenciostato/Galvanostato EG&G PAR modelo 273 para la alimentación de la celda tanto a corriente constante como a voltaje constante. La ventaja de este equipo es la amplitud de su rango de trabajo y su estabilidad al entregar muy baja corriente, del orden de los microamperes, a potenciales elevados (hasta 100V).

4.3. Técnicas de medición

Para observar los depósitos de cobre crecidos en la celda electrolítica se utilizó un microscopio Navitar que posee una distancia focal de trabajo mucho mayor a los microscopios convencionales. Esto permitió obtener imágenes del depósito a través del grosor de los vidrios de la celda, sin perturbar el crecimiento. Se contó además con objetivos de distintos aumentos, 5X y 10X. Se utilizaron dos tipos de iluminación: por transmisión, ya que la celda es transparente, como se indica en la figura 4.2; y con luz fría en forma lateral con una lámpara Fostec 8375, que contaba con un brazo de fibra óptica flexible para direccionar con libertad el haz de luz. La primer forma de iluminación es aconsejable cuando se quiere obtener una imagen nítida del contorno del depósito, mientras la segunda se utilizó con la técnica de partículas trazadoras, como se describe más adelante. En este último caso el depósito se ve con dificultad ya que se hace sombra a sí mismo; sin embargo se puede acomodar la luz para observar en este caso su relieve.

Las imágenes fueron filmadas con una cámara CCD Sony acoplada al microscopio con montaje tipo C. La cámara se conectó a una placa de video Scion modelo AG-5, que permite la captura de imágenes en tiempo real y las muestra en el monitor de una PC. La misma permite digitalizar las imágenes y guardar secuencias de 400 cuadros a una razón de 0.2 a 10 cuadros por segundo en un área de 200 x 300 pixels aproximadamente. La resolución del sistema montado era del orden de 0,5 μm /pixel.

En algunos casos se reemplazó la cámara de video por una cámara fo-

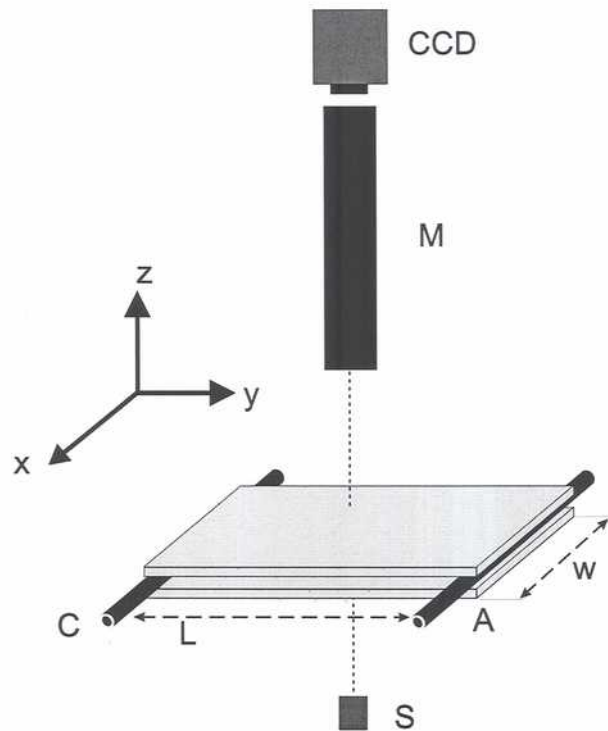


Figura 4.2: Esquema del dispositivo armado para observar el depósito de cobre en celdas electrolíticas delgadas con iluminación por transmisión. S es la fuente, C y A son el cátodo y ánodo de la celda. M es el microscopio y CCD la video cámara.

tográfica adaptada al microscopio.

4.3.1. El Método de Schlieren

El método de Schlieren, considerado como un método de shadowgraph, se usa comúnmente en la visualización de patrones convectivos. Se utiliza para determinar la convección por efectos de la temperatura en fluidos, así como también para la mezcla de diferentes fluidos con distintos índices de refracción. Esta técnica es sencilla de implementar y posee la ventaja de ser un método no invasivo. De este modo, a través de la modulación del índice de refracción del fluido se pueden reconstruir los patrones de convección de distintos fenómenos.

El método de Schlieren fue utilizado en los experimentos que se presentarán para determinar los gradientes de concentración del electrolito en la dirección *y* perpendicular a los electrodos. La concentración local fue calculada por integración de las imágenes así obtenidas.

El sistema óptico construido fue similar al descrito en [27] y se muestra en la figura 4.3. La luz emitida por un diodo de alta eficiencia se hace pasar por un agujero de 1mm de diámetro, y luego se colima en L1. De este modo se obtiene un haz paralelo incidente. Los rayos emergentes, luego de pasar por la muestra, la celda electrolítica, se colectan en la lente L2. Una cuchilla posicionada a la distancia focal de la lente L2, paralela al electrodo, obstruye una porción de los rayos. La distribución espacial de intensidades revela directamente el patrón de convección. Aquellos rayos de luz que pasan por zonas con índice de refracción menor se desvían con mayor ángulo, contrariamente a aquéllos que pasan por zonas de mayor índice de refracción.

La imagen de Schlieren es visualizada a través de una video cámara (CCD), utilizando como objetivo una lente de 50mm f/1.4, montada detrás de la cuchilla.

Las imágenes de video fueron digitalizadas a una velocidad de 10 frames/seg., y guardadas en disco rígido. La resolución del sistema montado era de aproximadamente 0.5 micrómetros por pixel. Un paquete de software de procesamiento de imágenes de dominio público, Scion Image [28], fue utilizado para capturar y procesar las imágenes así obtenidas.

En este caso se utilizó una solución acuosa de sulfato de cobre y se usaron como espaciadores chapa de cobre de 0,1mm de espesor, colocadas a una distancia de 12mm de separación. El ancho de la celda era de 20mm. Las experiencias fueron realizadas a voltajes constante de 10Volts.

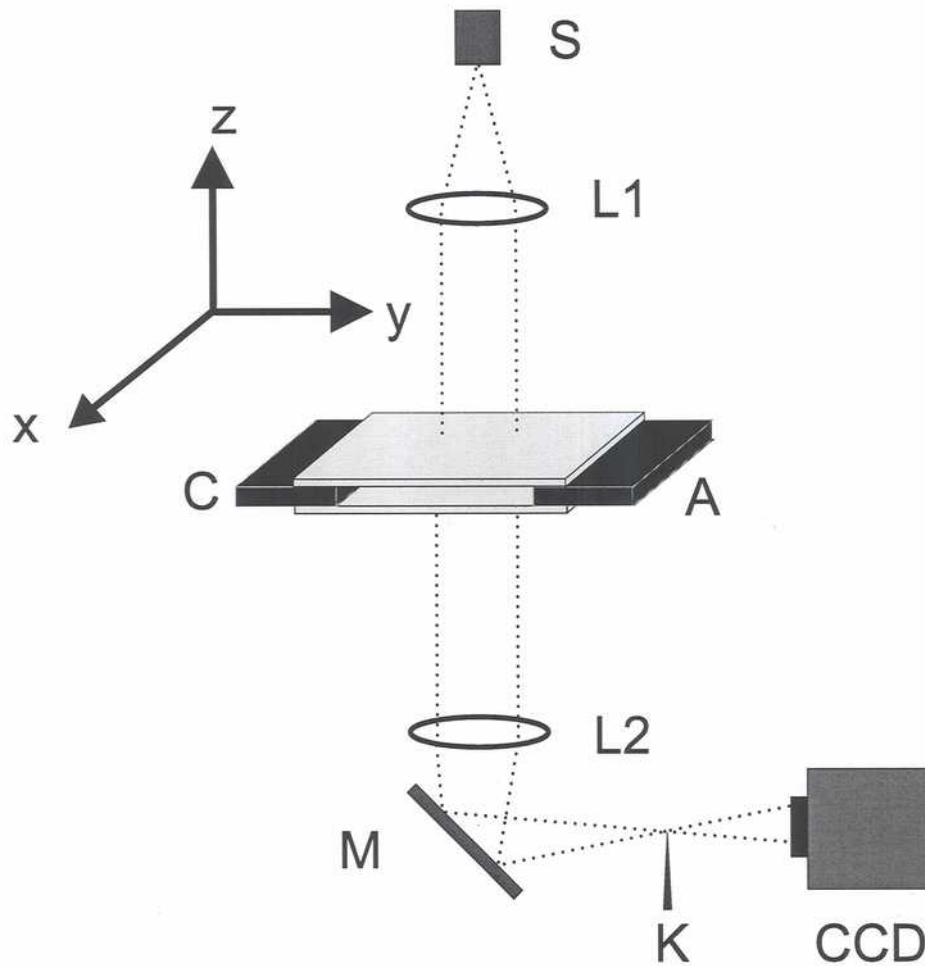


Figura 4.3: Sistema experimental para la visualización de los patrones convectivos por el método de Schlieren. S es la fuente; L1 y L2 son lentes; M es un espejo; K, la cuchilla y CCD la video cámara.

4.3.2. Partículas trazadoras

Se utilizó una técnica de partículas trazadoras para visualizar el flujo del fluido dentro de la celda electrolítica. Esta técnica permite determinar y seguir la evolución temporal del campo de velocidades convectivo.

Se agregó a la solución de electrolito partículas trazadoras de latex esféricas fluorescentes, de carga neutra, de un diámetro típico de $1\mu\text{m}$ (latex FluoSphere, Carboxyl 0.966 μ , Molecular Probes Inc.).

Se utilizó el software antes mencionado, Scion Image, para hacer el seguimiento de las partículas. Además se contó con un software, sobre la plataforma del Scion Image, desarrollado para el tratamiento de las imágenes capturadas [29]. Este software toma una secuencia de imágenes, conteniendo las partículas trazadoras, digitaliza y filtra cada una con el objeto de obtener imágenes más claras del movimiento de las partículas. El primer paso del análisis genera las coordenadas (x,y) de las partículas presentes en el primer cuadro. Una partícula es identificada como una región continua de pixels que tienen una intensidad en escala de grises arriba de un nivel especificado, y además un tamaño dentro de un rango específico. Luego se hace un cálculo del centro de masa sobre la distribución del valor de intensidad de los pixels de cada región identificada, generando una lista de pares ordenados de coordenadas de las partículas de cada cuadro. El segundo paso del análisis lee la lista y le asigna a cada par (x,y) una trayectoria (t,x,y) asociada a una partícula individual, usando la historia de dicha partícula para predecir su posible posición en el cuadro siguiente.

4.3.3. Combinación de ambas técnicas

El trabajo de Huth *et al.* [16] marca un hito en los aspectos experimentales en cuanto a la determinación de la gravitoconvección y la electroconvección en electrodeposición en celdas delgas. En dicho trabajo se muestra con detalle, por un lado, distintas celdas donde se mide en forma aislada el movimiento del fluido debido a la gravitoconvección y electroconvección, y por otro los perfiles de concentración del electrolito. En principio, ambos campos, el de velocidades del fluido y la concentración de electrolito, no tienen por qué evolucionar juntos. En todos los trabajos presentados, previos a [30], los frentes de concentración y convección fueron medidos en diferentes experimentos, luego la interacción entre ambos frentes no había sido analizada.

Para investigar la relación entre los frentes de concentración y la acción de la gravedad sobre los mismos a través de la gravitoconvección, fue

que se decidió combinar dos técnicas: las de las partículas trazadoras y el método de Schlieren simultáneamente. Por tanto se registró la intensidad de las imágenes y se registró las trayectorias de las partículas que siguen el movimiento del fluido.

4.4. Resultados experimentales

Las imágenes de la celda electrolítica obtenidas por el método de Schlieren se utilizaron para estudiar los frentes de evolución del depósito y el frente de concentración del electrolito en el ánodo y en el cátodo. La figura 4.4 muestra una secuencia de imágenes obtenidas por el método de Schlieren para una concentración del electrolito de $C = 1 \text{ mol/l}$.

La parte más clara de la imagen, aquellos pixels más brillantes, corresponden a los valores positivos más grandes de $\partial C / \partial y$, mientras que la parte más oscura, en el centro de la celda, indica concentración constante. Cerca de los electrodos y frente al depósito se observa un elevado gradiente en la concentración, mientras que en el centro de la celda, a medida que avanza el tiempo la concentración permanece prácticamente constante.

En los primeros segundos, correspondientes a los dos primeros cuadros de la figura 4.4, el frente de concentración se forma rápidamente en el ánodo y en el cátodo, paralelos a los electrodos. Cuando comienza el crecimiento ramificado, el frente de concentración en el cátodo se deforma alrededor de las ramas del depósito acompañándolo. A medida que el tiempo transcurre, las ramas del depósito que crecen más rápido se aproximan al frente de concentración, deformándolo y al mismo tiempo comprimiéndolo, pero nunca sobrepasando el frente de concentración.

La figura 4.5 es una secuencia similar de imágenes de Schlieren para una concentración de electrolito de $C = 0.3 \text{ mol/l}$. En este caso el experimento sigue hasta que el depósito y el frente de concentración catódico se encuentran con el frente de concentración anódico.

Se puede observar de las figuras 4.4 y 4.5 una marcada dependencia de la morfología con la concentración, resultando un depósito con pocas ramas muy compactas a concentraciones elevadas.

La evolución temporal de los frentes de concentración y del depósito para el mismo experimento se muestran en la figura 4.6. Esta figura se obtiene haciendo un promedio en la dirección x de una pequeña parte longitudinal, de cátodo a ánodo, de cada uno de los cuadros que componen la secuencia. Se elige aquella región que contiene a la rama más rápida de todo el depósito. La secuencia resultante de imágenes unidimensionales se superponen para

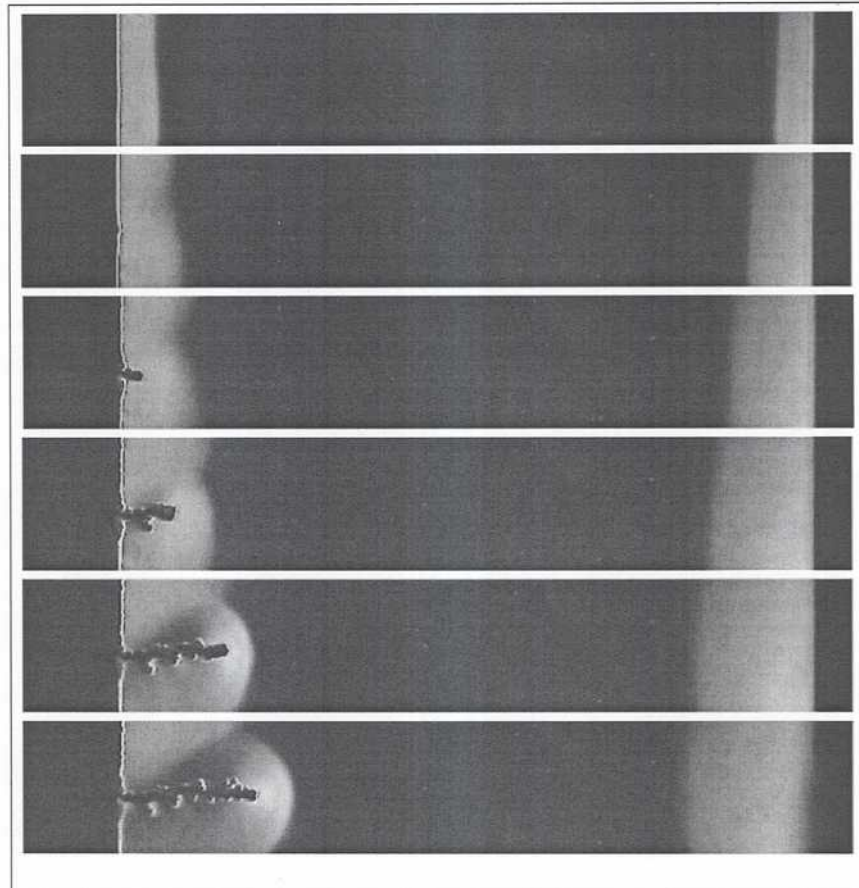


Figura 4.4: Imágenes obtenidas por el método de Schlieren. Se observa el avance de los frentes gravitoconvectivos anódico y catódico. La concentración del electrolito es de $c = 1 \text{ mol/l}$, la distancia entre electrodos: 12mm. Las imágenes corresponden a 20, 40, 65, 90, 115 y 135 segundos respectivamente.

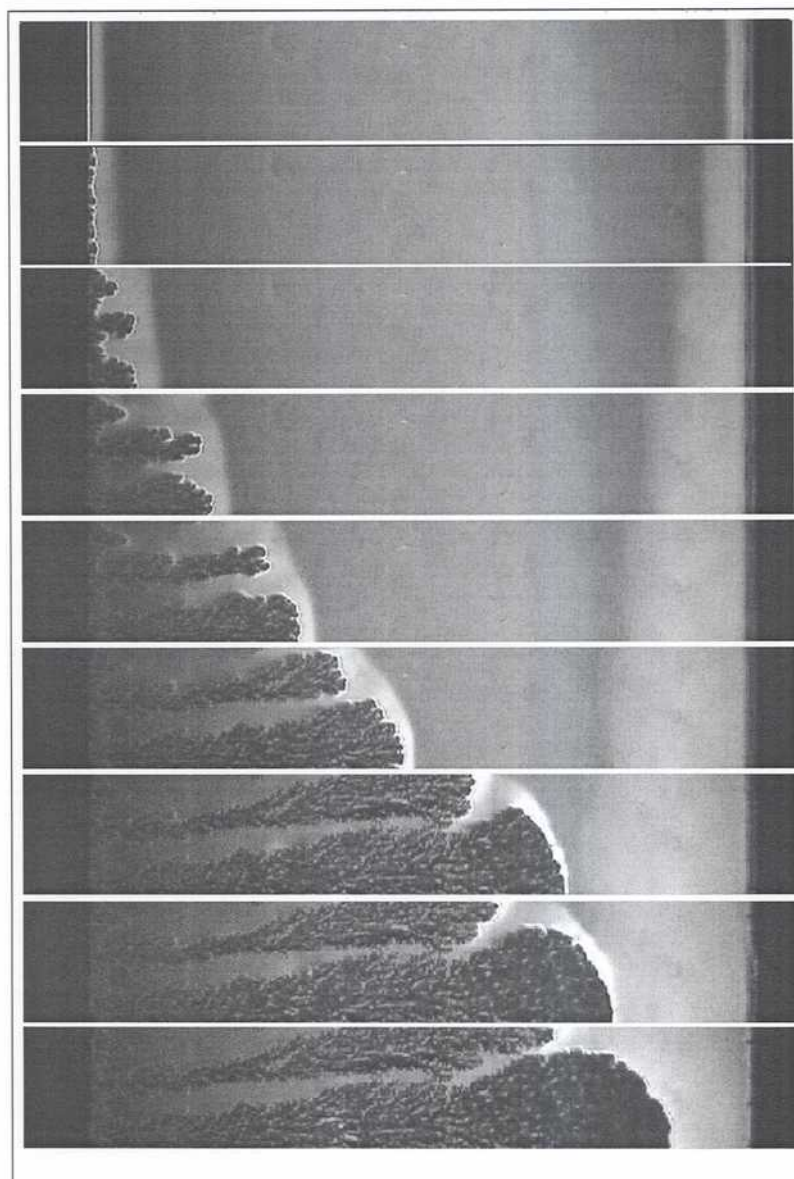


Figura 4.5: Imágenes obtenidas por el método de Schlieren. Se observa el avance de los frentes gravitoconvectivos anódico y catódico. La concentración del electrolito es de $c = 0.3 \text{ mol/l}$, la distancia entre electrodos: 12mm. Las imágenes corresponden a 10, 30, 80, 130, 190, 250, 330, 350 y 390 segundos respectivamente.

formar un diagrama espacio-temporal como el de la figura 4.6.

Cuando la gravitoconvección es predominante la ramificación es más rara y sólo unas pocas ramas (a veces sólo una) progresan más allá de los primeros estadios, apantallando el resto de las ramas que paran de crecer. El frente catódico crece sublinealmente los primeros segundos, luego ligeramente más rápido que lineal una vez que el depósito alcanza el frente de concentración y ambos evolucionan juntos. En la figura 4.5 se puede ver un cambio en la morfología del depósito cuando éste alcanza $3/4$ de la distancia entre electrodos. Esta transición, a la cual el depósito se vuelve densamente ramificado, es acompañado por un cambio en la velocidad de crecimiento, como se puede ver en la figura 4.6. Esto es el resultado de un cambio en la solución que rodea las puntas del depósito al encontrarse con el frente de concentración anódico.

La figura 4.7 muestra un gráfico de la intensidad de las imágenes obtenidas por Schlieren correspondientes a la figura 4.5, que es proporcional a la derivada de la concentración $\partial C/\partial y$, en función de la posición, esto corresponde a los primeros instantes antes y después del comienzo del crecimiento del depósito. La intensidad cambia abruptamente en una pequeña región cerca de los electrodos, la posición de estos cambios se toman como la localización de los frentes de concentración.

En la figura 4.8 se grafica la posición de los frentes anódicos y catódicos junto con el depósito función del tiempo, para una concentración inicial de electrolito de $C = 0.5$ mol/l. Las correspondientes velocidades de dichos frentes se grafican en la figura 4.8. Durante los primeros 20 segundos, aproximadamente, no se observa crecimiento alguno. Durante este tiempo los frentes de concentración crecen a una velocidad sublineal. Ni bien aparecen las primeras ramas éstas crecen rápidamente. Cuando el depósito llega a una determinada distancia del frente de concentración catódico, este último se acelera y ambos, frente catódico y depósito, avanzan aproximadamente a igual velocidad. A esta altura, el frente catódico parece ligado al depósito, y las puntas de las ramas del depósito más avanzadas parecen empujar al frente de concentración catódico. Esto hace que el frente catódico se deforme alrededor de las puntas del depósito en crecimiento.

La figura 4.9 muestra las trayectorias de las ramas más rápidas del depósito para cuatro distintas concentraciones iniciales del electrolito. Aquí se ha tomado el tiempo igual a cero en el momento que comienza el crecimiento. Pasados los primeros instante del crecimiento, cuando éste ya ha superado $1/4$ de la distancia entre electrodos, la velocidad de crecimiento es ligeramente superlineal.

El ajuste de los datos indica que las ramas que crecen a mayor velocidad

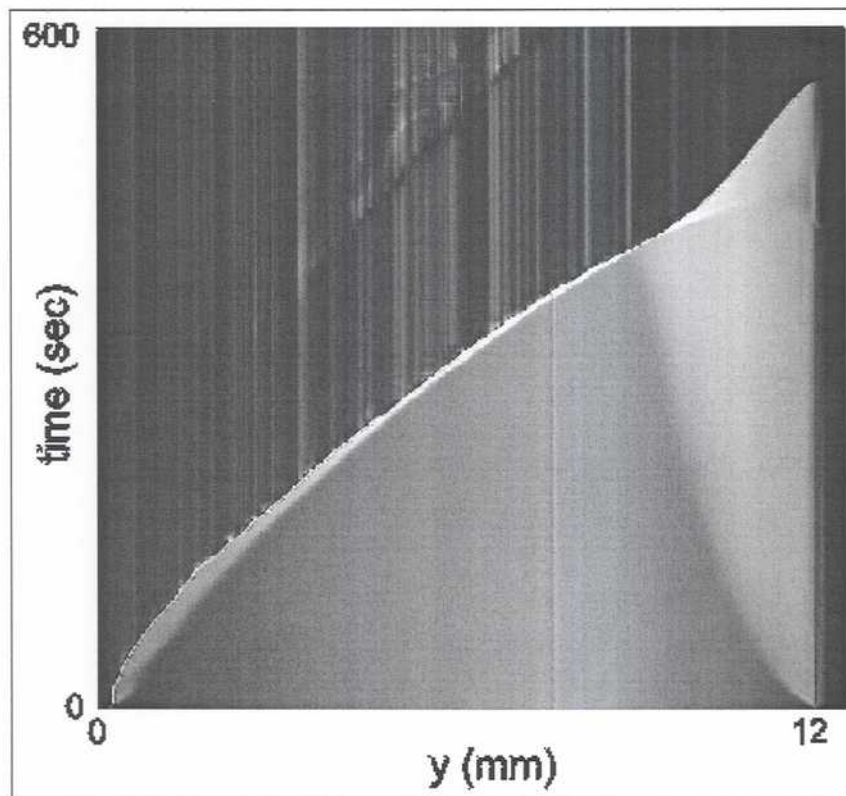


Figura 4.6: Composición de imágenes espacio-temporal obtenidas por el método de Schlieren. Se grafica la intensidad en pixels función del tiempo para un corte transversal de la celda, $c=0.3\text{mol/l}$, ancho de la celda 12mm, tiempo total 600 segundos.

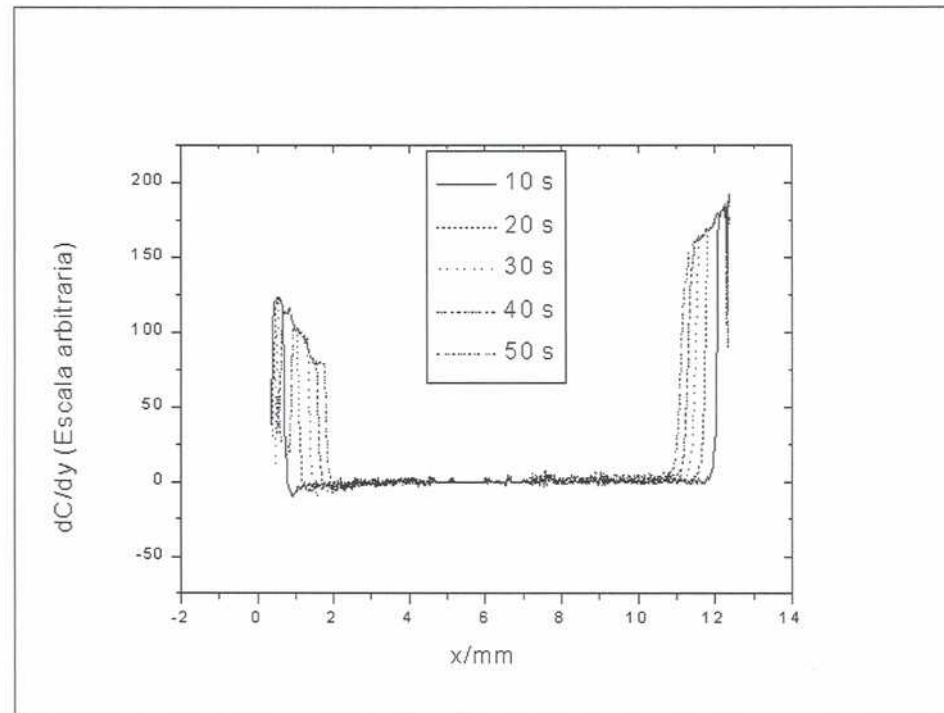


Figura 4.7: Gráfico de la intensidad obtenida por el método de Schlieren en función de la posición para distintos tiempos para un corte transversal de la celda, correspondiente a los datos de la figura 4.5.

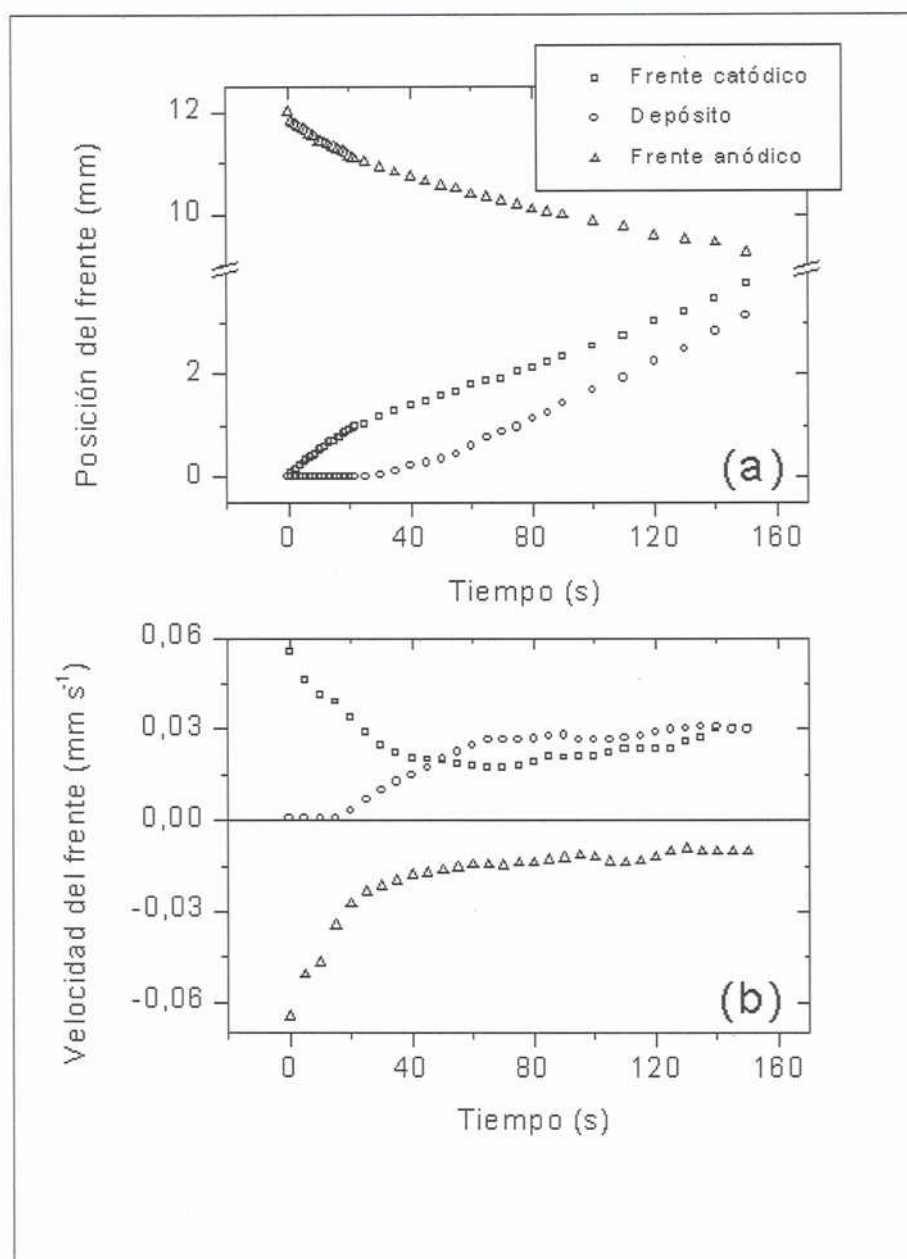


Figura 4.8: (a) Posición de los frentes de concentración anódicos y catódicos y del depósito, función del tiempo para $c=0.5$ mol/l. (b) Velocidades asociadas a los frentes.

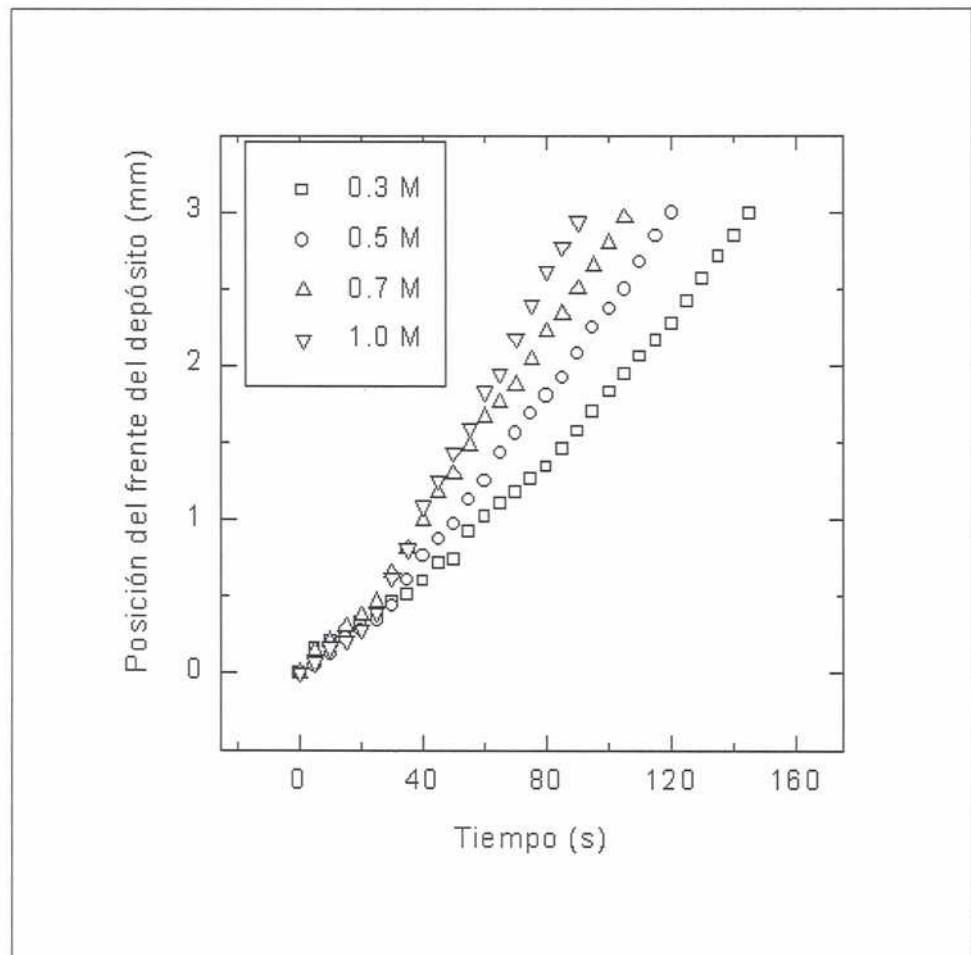


Figura 4.9: Trayectorias del depósito para cuatro distintas concentraciones del electrolito.

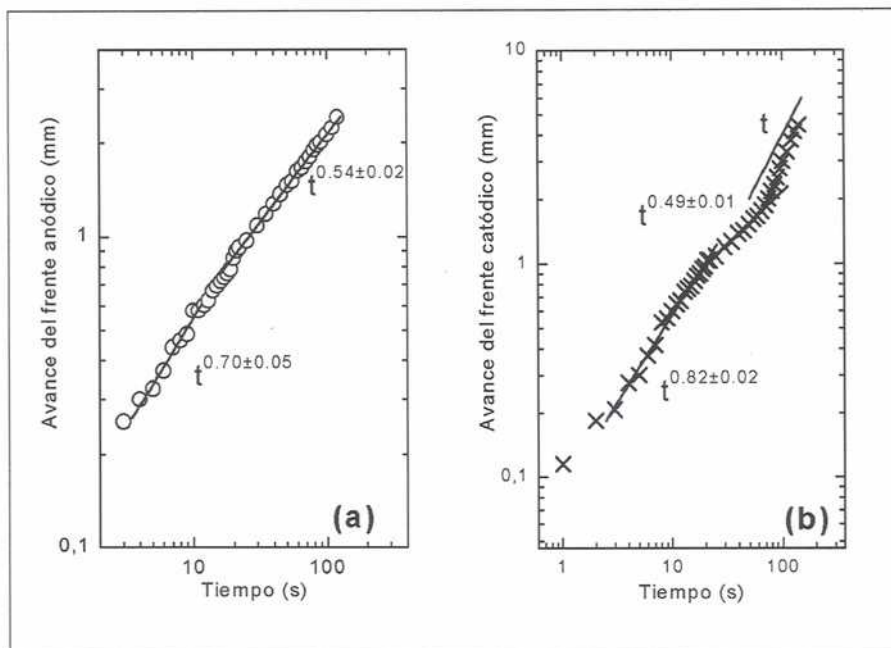


Figura 4.10: (a) Posición del frente catódico para $c=0.5$ mol/l. Se muestra en línea gruesa el ajuste de los datos en función del tiempo. (b) Idem para el caso del frente anódico.

lo hacen proporcionalmente a t^α , con un valor de α entre 1.1 y 1.3.

En la figura 4.10 se grafica la posición de los frentes de concentración catódico y anódico respectivamente para una concentración de $c = 0.5$ mol/l. El frente de concentración anódico crece inicialmente como $t^{0.7}$, mientras que a tiempos superiores crece como $t^{0.54}$. Comportamientos similares se encontraron para otras concentraciones del electrolito. El frente de concentración catódico presenta un comportamiento similar hasta que se ve perturbado por el crecimiento del depósito. Los datos del gráfico 4.10 muestran cómo el frente de concentración crece en un primer momento como $t^{0.82}$, luego como $t^{0.49}$. Este comportamiento es seguido por un crecimiento más acelerado que se da cuando el depósito alcanza el frente de concentración, luego la velocidad de crecimiento de ambos frentes se vuelve proporcional a t .

La figura 4.11 es una vista desde arriba de la celda donde se superpuso la trayectoria de las partículas. Para develar el movimiento de las partículas trazadoras cerca del cátodo se realizó una superposición de una serie temporal de imágenes y se aplicó un umbral. Las partículas tienen una pequeña

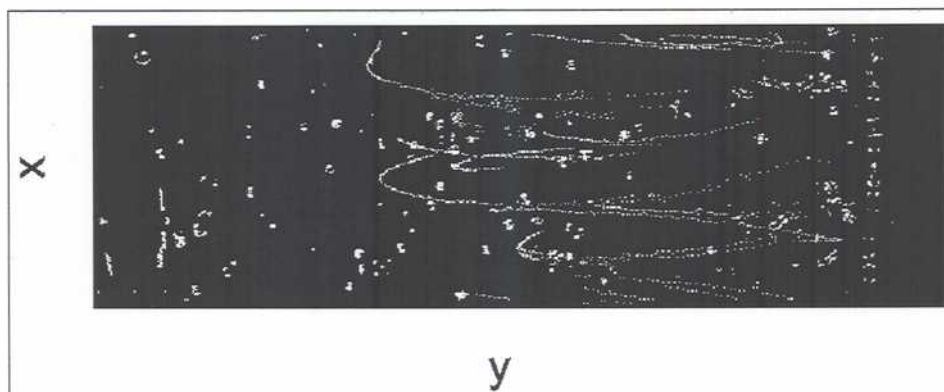


Figura 4.11: Vista desde arriba de las trayectorias de las partículas trazadoras en el rollo gravitoconvectivo cerca del cátodo. Varias imágenes digitales fueron procesadas y superpuestas para mostrar el movimiento de las partículas. El tamaño de la imagen es $0,90 \times 2,75$ mm.

componente de la velocidad en la dirección x debido posiblemente a una leve inclinación de la celda en esa dirección, aunque no es descartable un efecto debido a las paredes laterales.

La figura 4.12 muestra una serie temporal de imágenes donde se observa simultáneamente la imagen por Schlieren del frente de concentración anódico y las partículas trazadoras. Se marcó una partícula trazadora con un punto negro en cada cuadro. En los primeros siete cuadros la partícula marcada se aleja del cátodo, arrastrada por la advección del fluido correspondiente a la parte superior del rollo gravitoconvectivo que es más liviano debido al defecto de la especie que se deposita. En el octavo cuadro la partícula alcanzó su punto de retorno. Este punto coincide con el borde del frente de concentración catódico. En los cuadros siguientes la partícula retorna hacia el cátodo siguiendo la mitad inferior del rollo gravitoconvectivo. El último cuadro de la figura 4.12, muestra un recorrido completo de la partícula en el rollo. Las flechas indican la dirección del flujo. Esta secuencia de imágenes muestran la coincidencia entre el frente de concentración y el rollo gravitoconvectivo.

4.5. Conclusiones

Se han presentado mediciones experimentales del gradiente de concentración del electrolito y del movimiento convectivo del fluido en celdas elec-

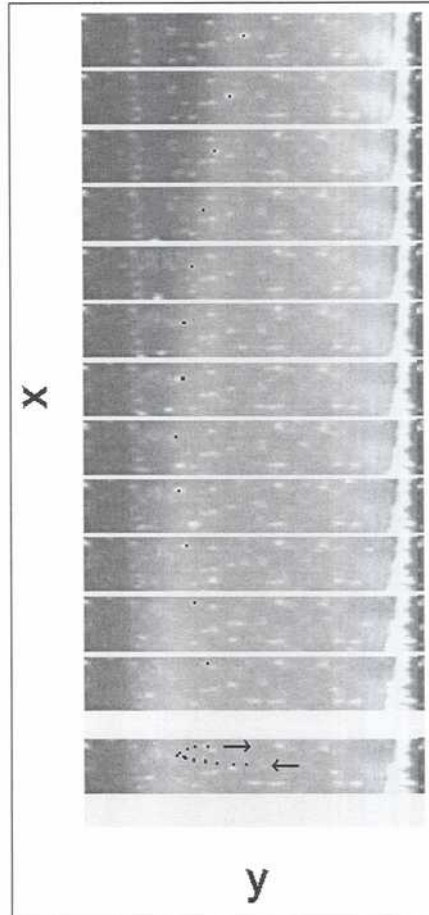


Figura 4.12: Serie temporal de imágenes que muestran el patrón de intensidades generado por el método de Schlieren y las partículas trazadoras cerca del cátodo, a la derecha de la imagen. El tiempo crece hacia abajo. Cada imagen esta tomada a una razón de 3 fps (cuadros por segundos). La primera imagen es a los 30 segundos de comenzado el experimento. La posición de una misma partícula se marcó con un punto negro a lo largo de la secuencia de imágenes. La última imagen muestra la superposición de las mismas donde se puede apreciar la trayectoria seguida por la partícula elegida. Las dimensiones de cada imagen son $0,23 \times 1,5mm$.

rolíticas delgadas. Se observó que ambos frentes crecen inicialmente a una velocidad proporcional a $t^{4/5}$, y luego el avance de los frentes decrece a una velocidad proporcional a $t^{1/2}$. En el cátodo se origina un régimen adicional, donde los frentes se ven sujetos al crecimiento del depósito, cuya velocidad es proporcional a t .

En un régimen gravitoconvectivo dominante, el flujo de fluido resulta del balance entre las fuerzas de empuje, viscosas e inerciales. En el problema del transporte de iones, en un régimen gravitoconvectivo, debe agregarse la migración y difusión de los iones. En el caso de los experimentos realizados, al principio las fuerzas de empuje e inerciales dominan sobre las fuerzas viscosas. El vórtice gravitoconvectivo, que toma forma de rollo paralelo a cada electrodo, crece como $t^{4/5}$. Esto último es debido a que dicho rollo se encuentra próximo a la zona donde se originan las fuerzas de empuje. A medida que pasa el tiempo, el rollo crece y los efectos viscosos en el fluido, así como las paredes de la celda, comienzan a ser relevantes en la dinámica de crecimiento, disminuyendo la velocidad de avance del rollo a $t^{1/2}$. Los experimentos muestran que los frentes de concentración coinciden con el rollo convectivo, siguiendo el mismo comportamiento. Esto indica que en el transporte de los iones la convección se vuelve más relevante que la difusión y migración.

Luego de la aparición de ramas, el depósito alcanza el frente de concentración, manteniéndose a una distancia constante. Esta distancia varía según la concentración del electrolito, a mayor concentración, mayor distancia relativa al frente. Esta zona con defecto de iones que se mueve frente al depósito en crecimiento, genera fuerzas de empuje que originan el rollo gravitoconvectivo. Cuanto mayor la concentración del electrolito, mayor las fuerzas de empuje generadas, y es así como la perturbación frente a las ramas en crecimiento es más extensa en los casos de mayor concentración.

El comportamiento del avance de los frentes concuerda con resultados publicados previamente [16], pero no se había demostrado, hasta la realización de los experimentos presentados, que efectivamente los frentes de concentración del electrolito y el rollo gravitoconvectivo evolucionaran juntos [30].

Capítulo 5

Flujos estables e inestables en ECD

5.1. Introducción

Se ha visto que los efectos gravitoconvectivos y electroconvectivos provocan, inevitablemente, el movimiento del fluido cerca de los electrodos. De este modo la convección agrega complejidad extra al problema de electrodeposición clásico. Luego, resulta razonable pensar en atenuar estos efectos para simplificar el problema.

Una posibilidad para reducir los efectos gravitoconvectivos es orientar la celda en posición vertical con respecto a la gravedad, con el cátodo arriba y el ánodo abajo, de tal forma que a medida que se va consumiendo la solución electrolítica, al depositarse como metal, la menor concentración de la misma queda en forma estratificada en una situación estable frente al campo gravitatorio. Con esta técnica se puede evitar el avance de las ondas de gravedad sobre toda la celda como se vió en el capítulo anterior. La convección debida al campo eléctrico, la electroconvección, no se ve afectada al variar la orientación de la celda. En esta orientación vertical, el fluido se encuentra en una situación estable debido a la estratificación de la concentración del electrolito, y la gravedad no causa ningún efecto en la solución mientras no haya crecimiento del depósito.

En la figura 5.1 se muestra la electrodeposición de cobre para diferentes orientaciones respecto del campo gravitatorio, donde se puede visualizar la variación en la concentración del electrolito alrededor del depósito, gracias al método de Schlieren descrito en el capítulo anterior. Los parámetros de control son los mismos para los tres casos, esto es una concentración de

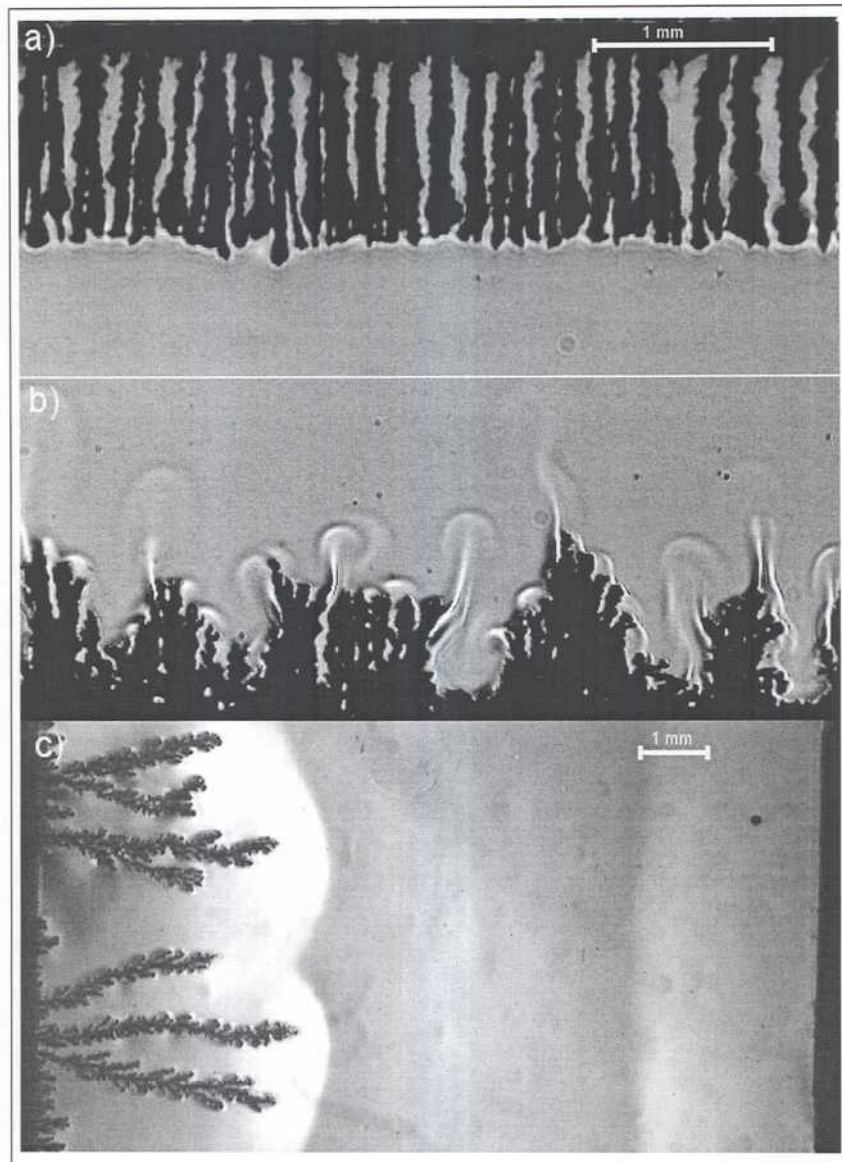


Figura 5.1: Electrodeposición en celdas con diferentes orientaciones respecto del campo gravitatorio: a) Celda con el cátodo arriba, configuración estable; b) celda con el cátodo abajo, configuración inestable; c) celda horizontal, desarrollo de ondas de gravedad. La visualización de las variaciones de concentración se llevó a cabo con la técnica de Schlieren, se utilizó una solución de sulfato de cobre $C = 0,5 \text{ mol/l}$, las dimensiones de la celda son $75 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$.

5.2. APROXIMACIÓN TEÓRICA: FLUJO ESTABLE EN LA CELDA VERTICAL61

$C = 0,5 \text{ mol/l}$, espesor de la celda de $0,2 \text{ mm}$, y a voltaje constante de 15 V . La figura 5.1 (a), es el caso estable, con el cátodo arriba, la figura 5.1 (b) es el caso inestable donde el cátodo se encuentra abajo, y en la figura 5.1 (c) la aceleración de la gravedad es normal al plano de la celda. En este último caso, tanto la gravitoconvección como la electroconvección son importantes y es el caso que se estudió en el capítulo anterior. En (a) y (b) se puede observar el cátodo y el depósito en negro. En (a) puede distinguirse una zona de pixels más claros en una delgada capa por delante del depósito, esto corresponde a un gradiente de concentraciones en la solución, visible gracias al método de Schlieren utilizado, como se explicó en el capítulo anterior. En (b) esta técnica nos permite ver las plumas ascendentes, en tono de grises más claros, también correspondientes a gradientes de concentración en la solución. Cabe indicar que esta solución se encuentra empobrecida respecto de la solución inicial debida al consumo de cationes que se van depositando en el cátodo. En (c) se observan claramente el cátodo y el depósito, y frente a este último una zona de pixels más claros muy extendida. También se observa en el ánodo una zona más clara frente a él. Esta última figura corresponde a la serie de experiencias presentadas en el capítulo anterior ya discutidas. La escala de un milímetro se muestra en la figura y es la misma para el caso (a) y (b), y en el caso (c) es un tanto menor, para poder apreciar las dos ondas de gravedad que evolucionan del ánodo hacia el cátodo y del cátodo hacia el ánodo. Es notable ver cómo sin cambiar los parámetros de control externos de la celda, la morfología del depósito es tan distinta. Es decir, para iguales parámetros de control externos, como concentración del electrolito, espesor de la celda y voltaje aplicado, se obtienen morfologías muy diferentes de acuerdo al patrón convectivo que se establece en la celda.

En este capítulo se analizan primero las ecuaciones presentadas en el capítulo 3 en esta nueva configuración. Luego se presentan distintos resultados experimentales realizados con el método de Schlieren, como fuera utilizado en el capítulo 4. Y finalmente, con una técnica de interferometría, se analiza el peso relativo entre la gravitoconvección y la electroconvección sobre la morfología del depósito y el patrón de convección establecido en la celda.

5.2. Aproximación teórica: Flujo estable en la celda vertical

Se llamará celda vertical a la celda electrolítica delgada orientada en forma vertical respecto de la gravedad. Además se dice estable si el cátodo

se encuentra arriba, e inestable si el cátodo se encuentra abajo. En la celda vertical estable, y en ausencia de crecimiento del depósito, los efectos de la gravitoconvección se encuentran atenuados. Para demostrar esta última afirmación se recurrirá al sistema de ecuaciones en variables primitivas presentado en el capítulo 3. Considerando la aproximación de Boussinesq (la densidad, ρ , resulta función de la concentración de cationes y aniones y del valor de referencia ρ_0), dada por:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha_A \Delta A + \alpha_C \Delta C) \quad (5.1)$$

$$\alpha_A = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial A}, \quad \alpha_C = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C} \quad (5.2)$$

Se obtiene:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad (5.3)$$

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}, t) = -D_k \nabla C_k(\mathbf{r}, t) + \mu_k C_k(\mathbf{r}, t) \nabla \phi(\mathbf{r}, t) + C_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (5.4)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} (z_C C - z_A A) \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \mathbf{g}(\alpha_A \Delta A + \alpha_C \Delta C) + \frac{e}{\rho_0} \mathbf{E}(z_C C - z_A A) \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5.7)$$

Bajo ciertas suposiciones, que se elaboran a continuación, es posible encontrar una analogía entre el problema de transporte iónico en ECD y el problema térmico de Rayleigh-Benard. Si se piensa al sistema como el problema en el cual, en vez de tener una variación en la densidad del fluido debida a la variación en la concentración del electrolito, es debida a la temperatura, se puede establecer dicha analogía. En el problema térmico, la ecuación 5.6 de Navier-Stokes resulta equivalente a menos del último término a la izquierda de la igualdad, que no aparece. Obviamente, en el problema térmico, el único forzante es el campo gravitatorio. Además se debe reemplazar ΔA y ΔC , por ΔT . En cuanto a las ecuaciones de transporte, comparando las ecuaciones de Nerst-Planck que establece:

5.2. APROXIMACIÓN TEÓRICA: FLUJO ESTABLE EN LA CELDA VERTICAL 63

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot C) = D \nabla^2 C + \mu [\nabla(C \cdot \nabla \phi)] \quad (5.8)$$

con la ecuación de conducción del calor:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot T) = K \nabla^2 T \quad (5.9)$$

se puede apreciar que existen algunas diferencias sustanciales. Aun así se puede hacer un interesante análisis comparativo. Si se considera sólo el término difusivo en la ecuación 5.4, esto es el primer término a la izquierda de la igualdad, luego en la ecuación 5.8 sólo se debe considerar el primer término también a la izquierda de la igualdad, con lo cual resulta evidente la similitud entre ambas ecuaciones, 5.8 y 5.9. Este caso particular de ECD corresponde a flujos debidos solamente a gradientes de concentración, es decir en ausencia de convección y campo eléctrico. Puede ser aplicable, por ejemplo, a la relajación de gradientes de concentración en la celda vertical estable (que se describe más adelante) cuando se abre el circuito. Por supuesto, esta aproximación es poco realista y sólo sirve para mostrar teóricamente la amortiguación de los efectos gravitoconvectivos.

Es interesante notar que en el caso de una celda electrolítica orientada en forma vertical y en forma estable (cátodo arriba), y si no existe deformación del campo eléctrico sobre el depósito (o es despreciable), podemos encontrar un balance entre la presión hidrostática y las fuerzas gravitatoria y eléctrica, del mismo modo que ocurre en el problema térmico con las fuerzas gravitatorias.

Si suponemos una situación estacionaria, y por tanto consideramos cero los términos en los cuales aparece la velocidad del fluido, se obtiene para la ecuación 5.6:

$$-\frac{1}{\rho} \nabla p = \mathbf{g}(\alpha_A \Delta A + \alpha_C \Delta C) - \frac{e}{\rho_0} \mathbf{E}(z_C C - z_A A) \quad (5.10)$$

Como el rotor del gradiente de presiones es idénticamente cero, al aplicarlo a la ecuación 5.10, obtenemos:

$$\nabla \times [\mathbf{g}(\alpha_A \Delta A + \alpha_C \Delta C) - \frac{e}{\rho_0} \mathbf{E}(z_C C - z_A A)] = 0 \quad (5.11)$$

Como para el caso del electrolito de cobre sabemos que z_A y z_C son iguales a dos, y aplicando en forma distributiva el rotor, se obtiene:

$$-\mathbf{g} \times [\alpha_A \nabla (\Delta A) + \alpha_C \nabla (\Delta C)] + \frac{2e}{\rho_o} \mathbf{E} \times \nabla (C - A) = 0 \quad (5.12)$$

Podemos reescribir esta última ecuación en una forma más conveniente:

$$-\mathbf{g} \times (\alpha_A \nabla A + \alpha_C \nabla C) + \frac{2e}{\rho_o} \mathbf{E} \times (\nabla C - \nabla A) = 0 \quad (5.13)$$

Ahora sí queda en evidencia que cuando el gradiente de concentraciones de cationes y aniones es vertical, el primer término se anula. Si el campo eléctrico tiene la misma dirección del campo gravitatorio ocurre lo mismo con el segundo término. De este modo los dos forzantes de la ecuación de Navier-Stokes se compensan con la presión hidrostática de concentraciones. Así queda demostrado que es posible un equilibrio estable cuando ambos campos, gravitatorio y eléctrico, son paralelos al campo de gradiente de concentraciones. De este modo podemos decir que existe una analogía con el problema térmico en el cual se produce una estratificación de la temperatura del fluido con respecto al campo gravitatorio al tener una placa fría abajo y una placa más caliente arriba.

Si consideramos el caso estable en el cual el cátodo se encuentra arriba, y supongamos que ha crecido alguna rama, el problema ahora es que se ha roto la simetría, con lo cual los gradientes de concentración ya no son paralelos a los campos que dan origen a los forzantes en la ecuación de movimiento del fluido. Pero aun así, podría ocurrir el caso en el cual ambos términos son distintos de cero, pero se compensan exactamente, obteniendo la siguiente identidad vectorial:

$$\mathbf{g} \times (\alpha_A \nabla A + \alpha_C \nabla C) = \frac{2e}{\rho_o} \mathbf{E} \times (\nabla C - \nabla A) \quad (5.14)$$

Dada la naturaleza de cada uno de los campos involucrados, en cuanto a sus magnitudes, este último caso es complejo de reproducir experimentalmente.

5.3. Resultados experimentales

Se han realizado distintas experiencias con la celda electrolítica orientada verticalmente. Se utilizó en una primera etapa la técnica de Schlieren, para analizar los gradientes de concentración que se desarrollan en la celda. El dispositivo experimental es el mismo que el descrito en el capítulo 4.

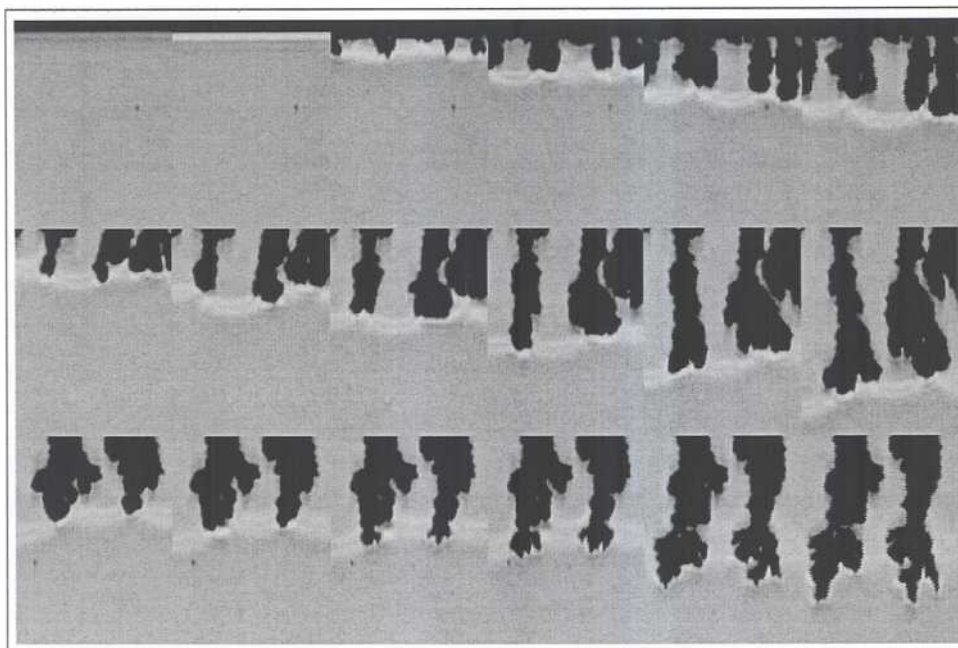


Figura 5.2: Secuencia del crecimiento del depósito para la celda estable, con el método de Schlieren. Un arreglo de arcos electroconvectivos rige el espaciado entre ramas para los primeros segundos. Cada cuadro de la primera y segunda fila se capturó a 3 segundos por cuadro comenzando en 1 segundo. La última fila se capturó a 1 segundo por cuadro. La concentración era de $0,1m/l$, y el voltaje $10V$.

5.3.1. Celda estable

A continuación se analizará el caso estable, aquel en el cual la celda se encuentra en posición vertical con el cátodo arriba y el ánodo abajo.

Las figuras 5.2 y 5.3 muestran una serie temporal de las puntas del depósito en crecimiento obtenida con la técnica de Schlieren, para una concentración de electrolito de $C = 0,1mol/l$, y distintos voltajes aplicados. Se puede ver claramente como en los primeros instantes, antes del desarrollo del depósito, se genera un área de menor concentración a lo largo del cátodo paralela al mismo. A medida que se desarrollan las ramas y van tomando importancia, esta técnica permite ver los arcos electroconvectivos que se generan entre las puntas de distintas ramas consecutivas. En la figura 5.4 se puede apreciar un detalle de las puntas del depósito en crecimiento. El orden

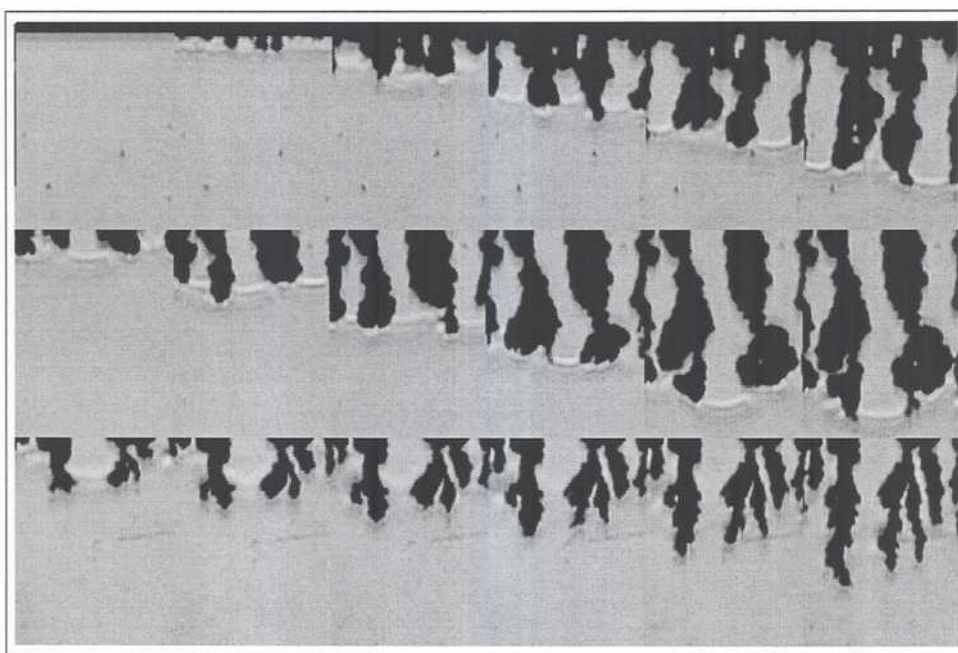


Figura 5.3: Idem figura 5.2, para una diferencia de potencial de 15V.

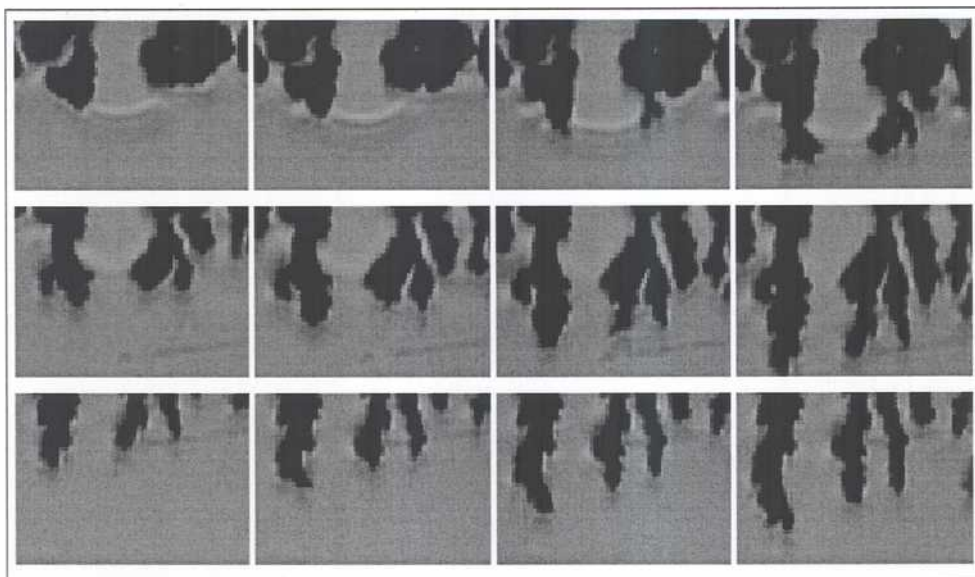


Figura 5.4: Detalle de las puntas del depósito en crecimiento, correspondiente a la figura 5.2.

de los cuadros es lexicográfico, y en la primera fila se observa con nitidez un arco, en tonos de grises más claros, que va de punta a punta de dos ramas consecutivas. La morfología de las puntas de estas ramas es redondeada y se va abriendo como abanico a medida que van creciendo. Pero en el tercer cuadro algo ocurre, súbitamente emergen de las puntas de cada una de estas ramas una ramificación que crece velozmente y cuya punta ya no es redondeada. Los arcos electroconvectivos se desdibujan a medida que estas ramificaciones crecen. Finalmente en la última fila ya no se observan arcos. Hay que tener en cuenta que estas experiencias fueron hechas a voltaje constante, y si bien la corriente se mantiene aproximadamente constante en promedio durante los primeros segundo, luego comienza a elevarse debido a que la celda presenta una menor resistencia óhmica a medida que el depósito se acerca al ánodo. De este modo la compleja dinámica entre los distintos campos se ve modificada, y como consecuencia afecta la forma y velocidad de crecimiento del depósito.

La morfología del depósito en estos casos consiste en ramas muy finitas y parejas como se puede ver en la figura 5.5. La separación entre ramas consecutivas resulta aproximadamente constante, y a simple vista el depósito se asemeja a un peine fino y parejo. La dinámica de estos arcos está en estrecha

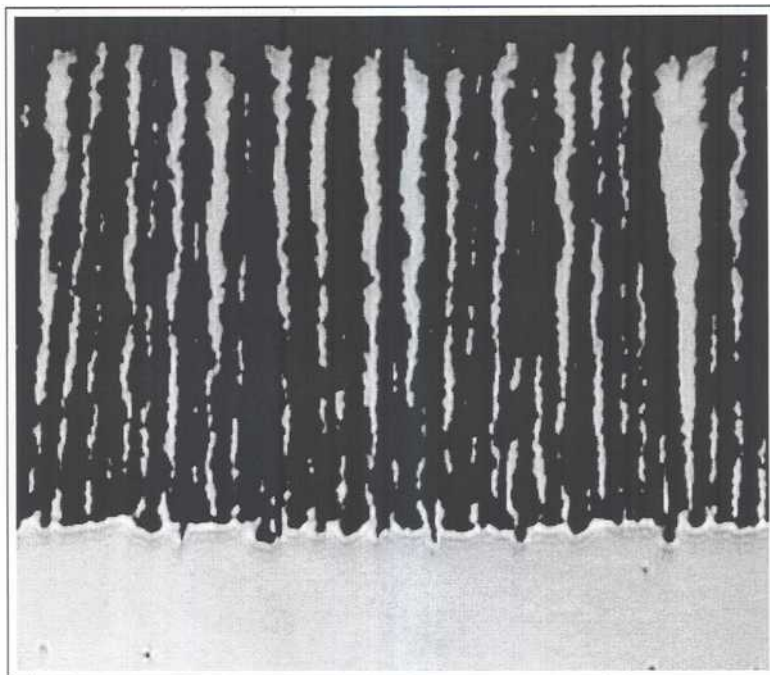


Figura 5.5: Celda vertical estable, vista del depósito. La electrodeposición se realizó a 15 V y a una concentración de $0,2\text{mol/l}$.

relación a la separación entre ramas. El arreglo de arcos electroconvectivos se puede apreciar en la figura 5.6 con más detalle.

Se observó experimentalmente que este patrón de arcos es más definido cuando la concentración del electrolito es baja, del orden de $0,1$ a $0,2\text{mol/l}$. No se hicieron experiencias a concentraciones más bajas debido a que el crecimiento comienza a verse perturbado por la generación de burbujas de hidrógeno.

Cuando se eleva la concentración, a $0,4\text{mol/l}$ o $0,5\text{mol/l}$, los arcos no son tan definidos y el frente es más uniforme. Esto último está en concordancia con las conclusiones encontradas en diversos trabajos sobre el fenómeno electroconvectivo al variar la concentración de la solución. La figura 5.7 muestra una serie temporal para una mayor concentración. Las imágenes han perdido calidad debido a la poca luz que pasa a través de la muestra. Al aumentar la concentración del electrolito, éste absorbe una mayor proporción de la luz emitida por el diodo. De todas formas se aprecia cierta homogeneidad en el frente cualitativamente distinta de las experiencias hechas a menor concen-

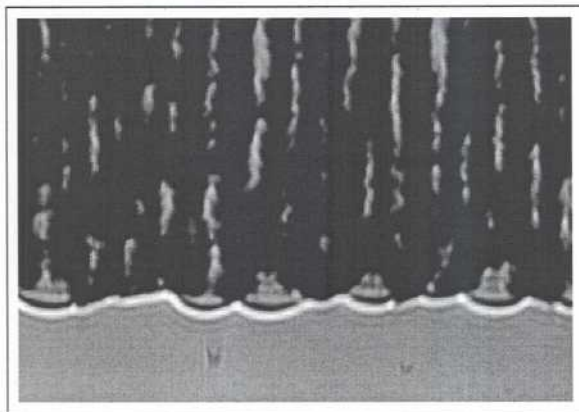


Figura 5.6: Detalle de los arcos electroconvectivos frente a las puntas en crecimiento.

tración. Cabe destacar, como se ve en la figura 5.8, al aumentar el voltaje aplicado, bajo las mismas condiciones de una concentración de electrolito elevada, el depósito obtenido es mucho más denso, aunque ramificado, en el sentido que se obtienen ramas más gruesas. Por efecto de la gravedad, llega un punto en que el peso de toda la rama no se puede mantener colgando de la estructura crecida al principio de la deposición y en consecuencia se desprende y cae. Esto es lo que se puede observar en las últimas secuencias de la figura 5.8.

En esta serie de experiencias la migración y la electroconvección juegan un papel predominante. Cuando el depósito crece, el proceso de reducción en el cátodo hace que se produzca una zona empobrecida en cargas positivas, creándose así una zona de carga espacial negativa a lo largo del depósito. Muy cerca del depósito el campo eléctrico es muy elevado, y por tanto se espera que la migración sea el modo de transporte más importante. Esto da origen a una zona de carga espacial negativa que se acumula alrededor de las puntas de las ramas en crecimiento. Además hay que considerar que el depósito tiene una velocidad de crecimiento que usualmente es proporcional a la velocidad de migración de los iones en el seno de la celda: $V = \mu_A E$, tomando a E como el campo eléctrico promedio a lo largo de toda la celda [16]. Puede ocurrir que la velocidad de migración de los iones sea mayor a la velocidad de crecimiento del depósito. En estos casos se ve una zona extensa frente al depósito con un gradiente de concentraciones elevado. Cuando la velocidad de crecimiento del depósito se acerca a la velocidad de los iones,

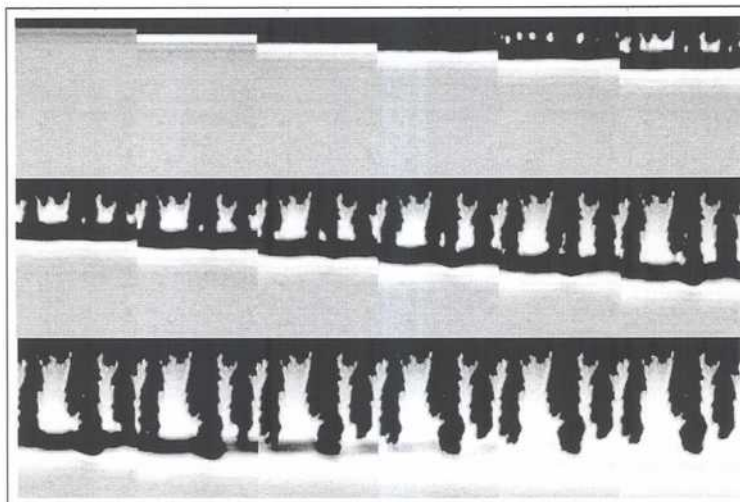


Figura 5.7: Crecimiento del depósito para una concentración de 0,7 M a 5 volt. La captura de las imágenes se realizó cada 5 segundos.

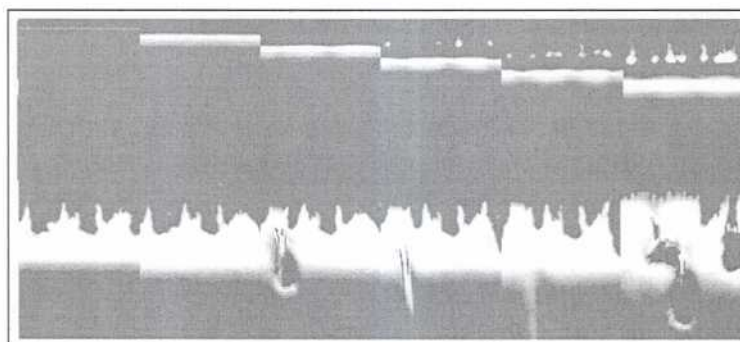


Figura 5.8: Crecimiento del depósito para una concentración de 0,7 M a 10 volt. La captura de las imágenes se realizó cada 4 segundos.

el depósito parece empujar el frente de concentraciones. De hecho, suficientemente cerca del depósito siempre existe una zona migratoria con defecto de iones que corresponde a fuertes campos eléctricos de carácter local, que se puede considerar como una capa límite. En todos los casos se llega a un equilibrio entre los distintos frentes en crecimiento que, de acuerdo a los parámetros de control, establece una distancia relativa constante entre el frente de concentración y el depósito.

En las experiencias realizadas a voltaje constante se encontró, para los primeros segundos, un mecanismo de crecimiento en el cual gobiernan los arcos electroconvectivos. Esto se puede apreciar en la figura 5.2 y 5.3, en las primeras dos filas. Sin embargo, súbitamente esta estructura desaparece y las ramas parecen sobrepasar estos arcos y al mismo tiempo la velocidad de crecimiento se cuadruplica. Se hace notar que la última fila de las figuras 5.2 y 5.3 están capturadas a un segundo por cuadro, mientras las dos primeras filas a tres segundos por cuadro.

El fenómeno descrito ya no se observa para concentraciones del electrolito más elevadas. Cuando la concentración inicial del electrolito es mayor a $0,2\text{mol/l}$ aproximadamente, esta estructura de arcos va desapareciendo. Frente al depósito en crecimiento se desarrolla una zona de perturbación más extensa que presenta un gradiente de concentraciones que se hace mayor cuanto más concentrada es la solución inicial.

5.3.2. Celda inestable

En el caso inestable, cuando el cátodo de la celda se encuentra debajo del ánodo, la estratificación que se produce por la deposición electrolítica resulta hidrodinámicamente inestable. La solución cerca del cátodo comienza a empobrecerse debido a la deposición del metal, de este modo el fluido más liviano se encuentra por debajo del más denso, correspondiente a la concentración inicial. Esto último produce una circulación convectiva que abarca toda la celda. El crecimiento se ve seriamente afectado por las fuertes corrientes que se originan cerca del cátodo, en forma de plumas, efecto que también puede apreciarse en el ánodo en forma de lenguas de electrolito de mayor concentración que descienden.

En la figura 5.9, se observa una serie temporal del crecimiento en la situación inestable. Durante los primeros 10 segundos no se aprecia crecimiento alguno. Este tiempo corresponde típicamente a lo que se denomina tiempo de Sand, se denomina así al lapso de tiempo que tarda la celda electrolítica entre que comienza el experimento y el momento en el cual la concentración de cationes en la solución cercana al cátodo se hace cero. Claro esta que

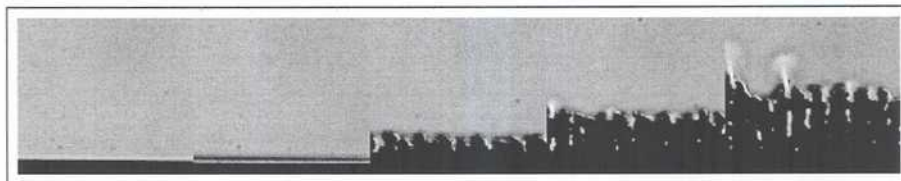


Figura 5.9: Serie temporal de imágenes tomadas con el método de Schlieren, para una celda vertical inestable. La diferencia de potencial entre electrodos es de 15 V, y la concentración 0,5 M. La secuencia corresponde a 1, 10, 12, 15 y 21 segundos respectivamente de iniciada la experiencia.

ésta es una definición teórica, en la práctica esto no ocurre. En los primeros segundos, el transporte de iones al cátodo es suficientemente eficiente como para establecer un crecimiento compacto del metal. Esto ocurre hasta que la solución cada vez más empobrecida deja de aportar los iones necesarios para establecer un estado estacionario y súbitamente comienza el crecimiento ramificado, alrededor de los 12 segundos. Luego, el depósito crece rápidamente hasta que comienzan a desarrollarse diferentes plumas convectivas, entre los 12 y 18 segundos, que crecen velozmente y toman fuerza suficiente como para mover y romper el depósito. Esto se puede apreciar en la figura 5.10. Finalmente muchas de estas plumas colapsan entre sí, para formar una estructura o arreglo de chorros ascendentes de acuerdo a las dimensiones globales de la celda.

En la figura 5.11 se aprecia gran parte de la celda y es de notar cómo lenguas de mayor concentración descienden desde el ánodo y chocan con las ascendentes de menor concentración.

El análisis del caso inestable, desde el punto de vista concreto de cuantificar el fenómeno, es extremadamente complejo, justamente por tratarse de un problema fuera del equilibrio y turbulento, en el sentido hidrodinámico. Considérese que estudiar en detalle el patrón de flujo convectivo, aun para el caso más sencillo de la inestabilidad de Raleigh-Benard, es sumamente complicado. Aunque esto no invalida el análisis cualitativo previamente realizado.

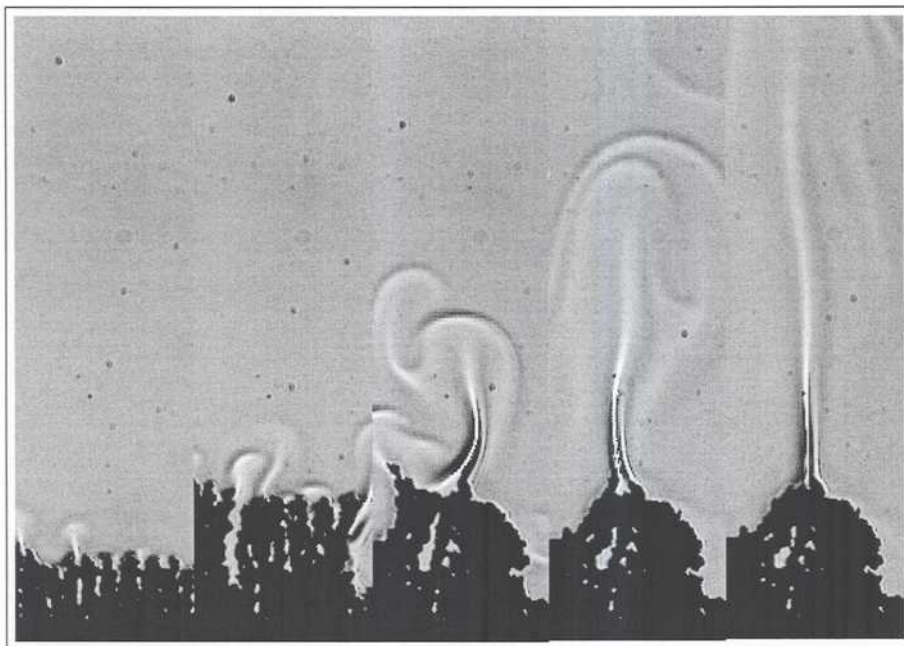


Figura 5.10: Serie temporal se imágenes tomadas con el método de Schlieren, para una celda vertical inestable. La diferencia de potencial entre electrodos es de 15 V, y la concentración $0,5\text{mol/l}$. La secuencia, de izquierda a derecha, corresponde a 21, 24, 27, 30 y 33 segundos respectivamente de iniciada la experiencia.

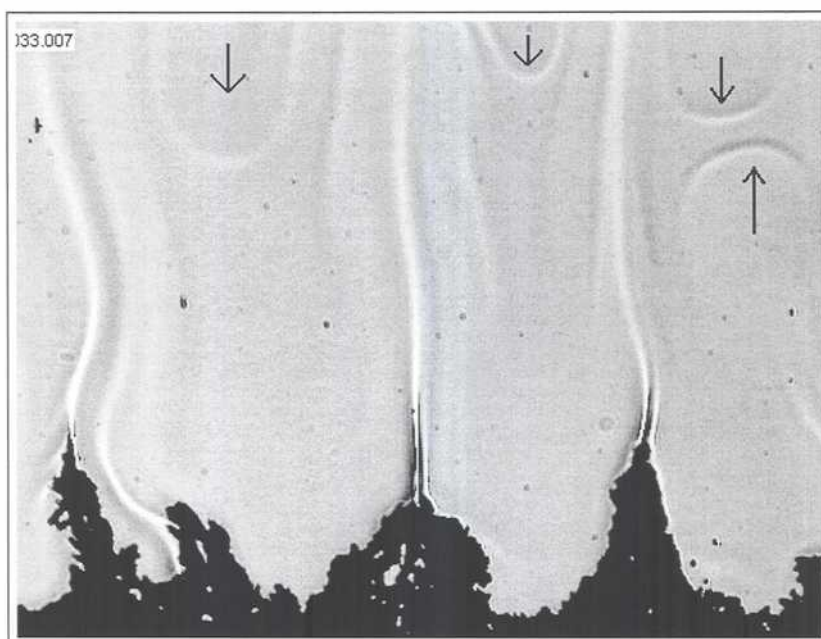


Figura 5.11: Vista de toda la celda para la misma experiencia de la figura 5.10, tomada a 33 segundos. Se puede apreciar plumas convectivas ascendentes y descendentes.

5.4. Interferometría y el peso relativo entre la gravitoconvección y la electroconvección

El objetivo de estas experiencias fue analizar la dinámica del proceso de crecimiento en función del distinto peso relativo entre la gravitoconvección y la electroconvección. Esto se logró inclinando la celda levemente respecto de la vertical. Se verá que el patrón convectivo resultante tiene consecuencias directas sobre la morfología del depósito.

Con el objetivo de medir el campo de concentraciones alrededor del depósito en crecimiento con mayor precisión se decidió aplicar una técnica de interferometría. Esta técnica permitió medir en forma cuantitativa los gradientes de concentración con más detalles, pero claro está, con la consiguiente pérdida de una visión global de la celda.

5.4.1. Aspectos experimentales

La técnica de Schlieren utilizada en las experiencias 5.7 y 5.8, no resulta adecuada para experiencias con mayores concentraciones. La baja intensidad del diodo utilizado no permite adquirir imágenes con buen contraste. Para poder resolver los perfiles de concentración en los casos en que la concentración inicial del electrolito es mayor, se decidió utilizar una técnica de interferometría.

Se construyó un interferómetro convencional tipo Mach-Zehnder [31], utilizando como fuente un láser de He-Ne. El dispositivo experimental se presenta en la figura 5.12. El haz de luz emergente del láser de He-Ne es espacialmente filtrado y dividido en dos con un polarizador y una lámina de media onda. Luego se utiliza otra lámina de media onda para ajustar el balance de intensidad entre los dos brazos del interferómetro, y un compensador en un brazo y la celda electrolítica en el otro. Para compensar el largo de los brazos, uno de los espejos del interferómetro se montó sobre un cristal piezoeléctrico. La posición de equilibrio del Mach-Zehnder se obtiene cuando los dos haces provenientes de cada brazo son de la misma intensidad.

Antes que comience el experimento de electrodeposición, menos de una franja de interferencia es observada, lo que equivale a que el espaciado entre franjas de interferencia es infinito. A la salida del interferómetro una cámara CCD acoplada a una PC con una plaqueta de adquisición de imágenes, recoge y graba dichas imágenes, como fuera descripto en el capítulo anterior. La celda fue construida con dos portaobjetos de vidrio ordinarios, y esto provoca pérdida de nitidez en la imagen resultante debido a las imperfecciones de los mismos. Por tanto para conseguir imágenes mejores es necesario la

utilización de vidrio especial para óptica.

Este dispositivo experimental permite medir de este modo variaciones en el índice de refracción en el electrolito. La variación en la intensidad de la luz producida por la interferencia de los dos haces se puede expresar como [32]:

$$I(x, y) = I_0 \{1 + m \cdot \cos[2\pi\delta(x, y)/\lambda]\} \quad (5.15)$$

donde I_0 es la intensidad de fondo, λ es la longitud de onda del láser (632,8nm), m es la modulación de las franjas, y $\delta(x, y)$ es la diferencia de camino óptico entre los dos brazos del interferómetro. La intensidad lumínica es sensible al error focal, a errores de alineación y a aberraciones ópticas en las lentes. Todo esto contribuye a obtener un patrón de interferencia más tenue y poco localizado. Si se aproxima linealmente la variación de fase espacial, se obtiene:

$$\delta(x, y) = dn(x, y) \quad (5.16)$$

donde $d = 0,2mm$ es el espesor de electrolito confinado entre los dos portaobjetos de microscopio, y $n(x, y)$ es el índice de refracción espacial de la solución. Para el caso de una fuente de láser de He-Ne y una solución de sulfato de cobre se tiene la siguiente relación entre el índice de refracción y la concentración de la solución:

$$n(x, y) = 0,0296C(x, y) \quad (5.17)$$

Combinando estas ecuaciones podemos obtener una relación aproximada para la diferencia de concentración entre franjas de interferencia sucesivas en función del espesor de la celda.

$$\Delta(C) = \frac{\lambda}{0,0296d} \quad (5.18)$$

En los experimentos realizados, donde $d = 0,2mm$, la diferencia de concentración entre dos franjas sucesivas es de alrededor 0,107mol/l. Luego, para el espesor de celdas que se ha utilizado, la concentración más baja que se puede utilizar para ver al menos una franja de interferencia es de 0,1mol/l. Por ejemplo, cuando la concentración es de 0,5mol/l se espera observar cinco franjas de interferencia frente al depósito.

5.4. INTERFEROMETRÍA Y EL PESO RELATIVO ENTRE LA GRAVITOCONVECCIÓN Y LA E.

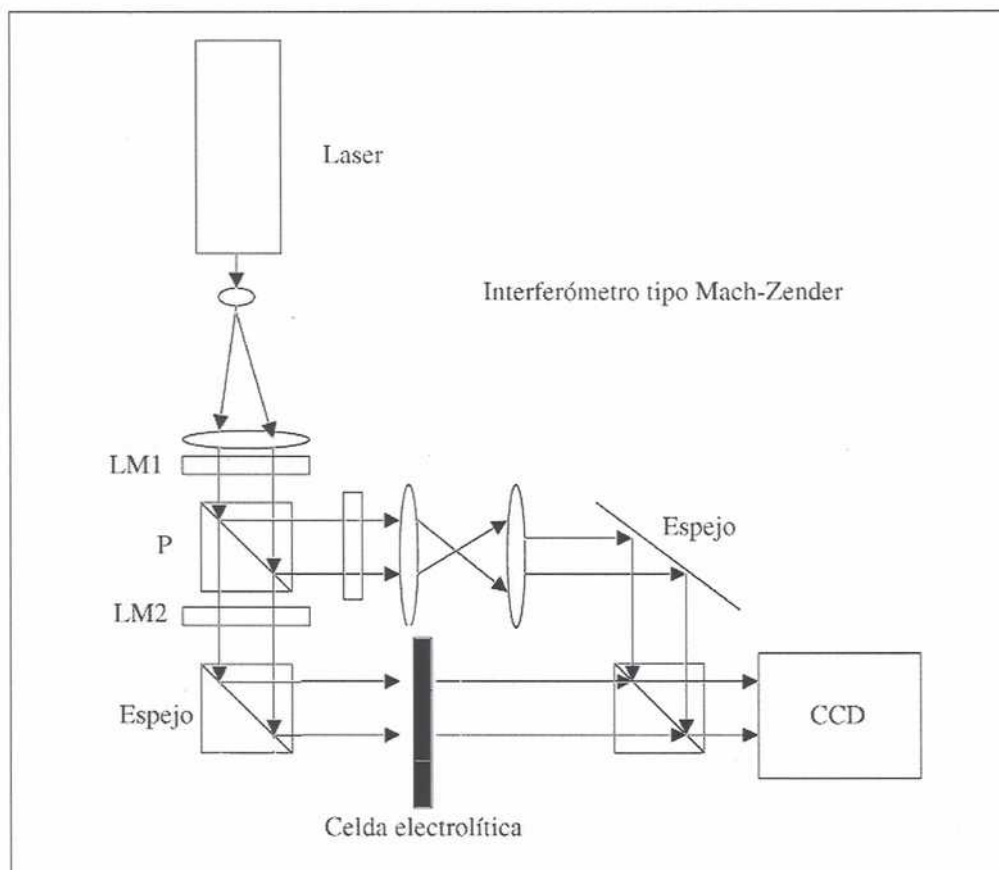


Figura 5.12: Esquema del interferómetro tipo Mach-Zender construido para observar variaciones de concentración en la solución de electrolito. LM1 y LM2 son láminas de media onda, P es un polarizador. En un brazo se coloca la celda electrolítica y en el otro un compensador. En CCD, video cámara, se toma la imagen y se procesa en una PC.

5.4.2. Resultados experimentales

La figura 5.13 muestra para los mismos parámetros externos, distintas inclinaciones de la celda. La primera es la configuración estable, la segunda con una inclinación de 30 grados respecto de la vertical y la tercera es de 90 grados, o sea en forma horizontal. En esta figura queda en evidencia cómo el distinto peso de los modos de transporte afecta el depósito en crecimiento. Es de notar que para el caso horizontal el efecto de la gravitoconvección produce una zona muy extensa en el cual la concentración de la solución va disminuyendo gradualmente. El efecto del rollo gravitoconvectivo frente al cátodo hace que solución más concentrada se mezcle con la solución empobrecida cercana al mismo y de este modo el gradiente de concentraciones se ve suavizado. Como resultado de ello el campo eléctrico local ya no es tan pronunciado frente al cátodo como en las celdas verticales y en estas experiencias no se observa el crecimiento ramificado del depósito. Si se eleva el voltaje, para las mismas condiciones del experimento descrito, la razón de empobrecimiento del electrolito frente al cátodo es mayor, y la gravitoconvección no llega a suplir los iones necesarios desde zonas más alejadas de mayor concentración, logrando de este modo recuperar un gradiente de concentraciones elevado provocando una inestabilidad inicial que dispara el crecimiento del depósito en forma ramificada.

La forma en que las franjas de interferencia se distribuyen alrededor del depósito dan información acerca de la dinámica de crecimiento y ayudan a predecir la evolución futura del crecimiento. En la figura 5.14 se muestra un detalle de las puntas en crecimiento para distintos tiempos, para la celda vertical. Esta experiencia corresponde a una concentración de $0,5\text{mol/l}$, se pueden diferenciar claramente en 5.14 (a) cuatro franjas de interferencia que se van espaciando a medida que se alejan del cátodo. En (b) se llegan a diferenciar cinco franjas de interferencia, donde la quinta prácticamente se encuentra superpuesta a las puntas de ramas que han dejado de crecer. Las ramas que continúan creciendo son aquellas que frente a la punta encuentran las franjas de interferencia más comprimidas, esto quiere decir, dado que las franjas no son otra cosa que líneas de isoconcentración, que el gradiente es mucho más elevado. Esto último se puede apreciar en 5.14 (c), donde sólo se muestra el detalle de las puntas de las ramas que lideran el crecimiento, y la quinta franja de interferencia ha salido de cuadro.

La figura 5.15 (a), (b) y (c) muestra el crecimiento del depósito para distintas inclinaciones de la celda respecto de la vertical: 0, 30 y 90 grados respectivamente, para una concentración de $0,3\text{mol/l}$. Frente al depósito en crecimiento se observan tres franjas de interferencia, cuanto mayor la incli-

5.4. INTERFEROMETRÍA Y EL PESO RELATIVO ENTRE LA GRAVITOCONVECCIÓN Y LA E

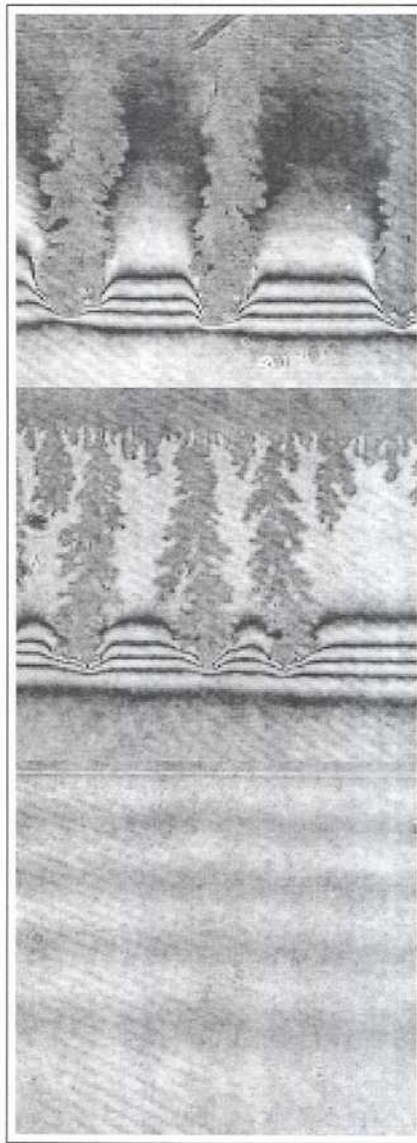


Figura 5.13: Imágenes adquiridas con la técnica de interferometría, para celdas con distinta orientación respecto de la gravedad. Los parámetros de control son: $C = 0.5 \text{ M}$, $V = 6 \text{ V}$, $d = 0.2 \text{ mm}$, captura hecha a $t = 137 \text{ seg}$. a) Celda vertical estable, b) celda inclinada 30 grados, c) celda horizontal.

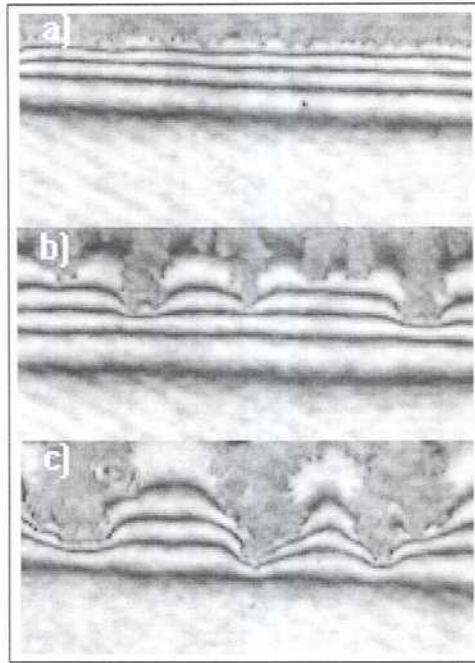


Figura 5.14: Detalle de las puntas del depósito en crecimiento para distintos tiempos donde se aprecia la distancia relativa al frente de concentración por el método de interferometría, celda vertical. a) 15 seg., b) 70 seg., c) 150 seg. A medida que el depósito crece las franjas de interferencia se compactan alrededor de las puntas más activas, indicando que el gradiente de concentraciones es mayor en estas zonas.

5.4. INTERFEROMETRÍA Y EL PESO RELATIVO ENTRE LA GRAVITOCONVECCIÓN Y LA E

nación de la celda, mayor es la extensión de la perturbación por delante del depósito. En el caso de la celda horizontal (5.15(c)), no se observa crecimiento, pero sí puede verse claramente el avance de las franjas de interferencia que resultan ser mucho más anchas y separadas, indicando que el gradiente de concentraciones es muy suave. Es interesante observar que la modificación de las franjas de interferencia dan una indicación del peso relativo de los distintos modos de transporte iónico y su efecto en la dinámica del crecimiento de las ramas. Cuando la celda es vertical, la distancia entre los frentes de concentración y las puntas en crecimiento es mínima, las ramas resultan poco ramificadas y densas. En el caso de la celda inclinada, el frente de concentración se encuentra un poco más alejado, las ramas resultan más abiertas y ramificadas. La figura 5.16 muestra un detalle de las puntas en crecimiento y la distancia relativa al frente de concentración para distintas inclinaciones de la celda.

La figura 5.17 muestra para una concentración de 1mol/l la evolución comparativa del depósito en crecimiento para celdas a distinta inclinación. Aquí se puede apreciar una gran cantidad de franjas de interferencia por delante del depósito en crecimiento. La zona en la cual se localizan las franjas es suficientemente extensa como para poder ser resuelta por la amplificación utilizada. Ésto también da idea que el gradiente de concentraciones no es muy marcado al comienzo de la experiencia. A medida que las ramas van creciendo, las franjas de interferencia se van compactando delante de las puntas en crecimiento y al mismo tiempo comienzan a torcerse respecto de la horizontal. En la figura 5.18 se observa la morfología resultante para 0 y 30 grados de inclinación de la celda, para el mismo tiempo. Se puede ver otra vez que cuanto más suave es el gradiente de concentración frente a las ramas en crecimiento, éstas resultan más ramificadas y abiertas. Se pueden contar la cantidad de franjas de interferencia coincidentes con la concentración del electrolito. Aquellas ramas que quedan fuera del gradiente de concentración dejan de crecer debido a la ausencia de cationes. El juego relativo entre los campos de concentración y eléctrico determinan localmente la morfología del depósito.

Se observó que las velocidades de crecimiento del depósito no varían sustancialmente al variar la inclinación de la celda. Para demostrarlo se midió la velocidad de las puntas de las ramas que lideraban el crecimiento. Los gráficos de la figura 5.19 muestran que las velocidades de crecimiento de las ramas que ganan no varían al variar la inclinación de la celda, manteniendo los otros parámetros externos constantes. Estos gráficos están referenciados temporalmente a la aparición macroscópica de la primera rama. Sólo en el caso de las concentraciones de $0,5\text{mol/l}$ y 1mol/l para la celda horizontal, se

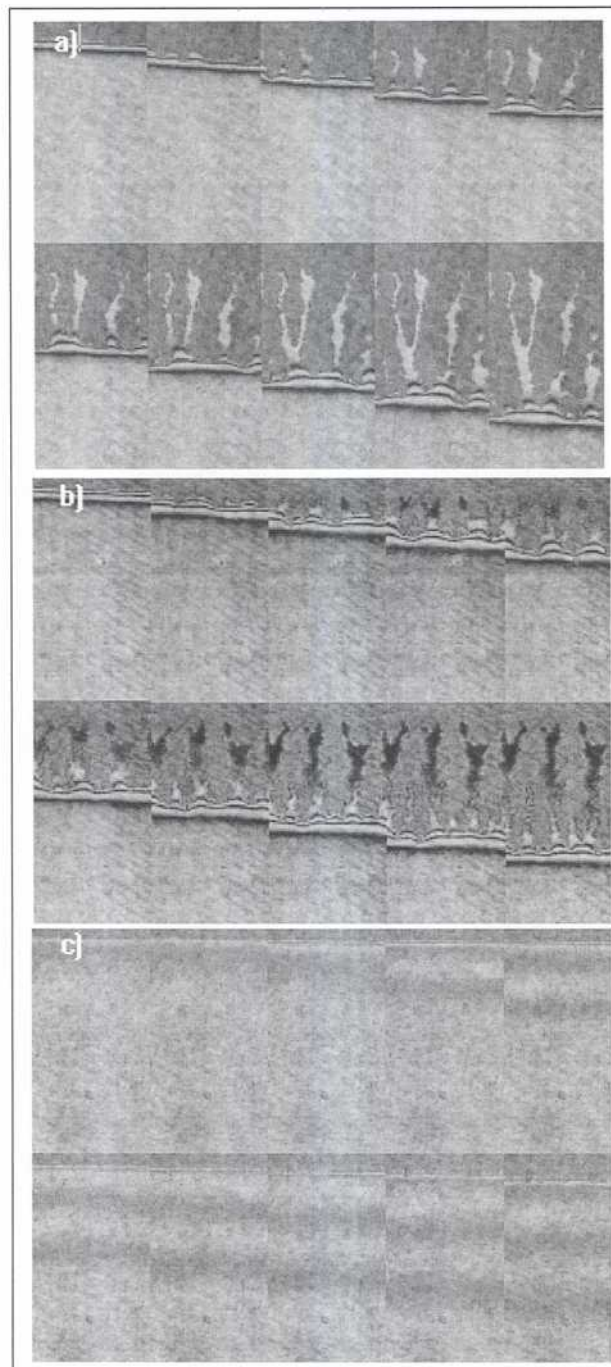


Figura 5.15: Secuencia temporal del crecimiento del depósito para distintas inclinaciones de la celda, para una concentración $C=0.3M$, a) celda vertical, b) celda inclinada 30 grados respecto de la vertical, c) celda horizontal.

5.4. INTERFEROMETRÍA Y EL PESO RELATIVO ENTRE LA GRAVITOCONVECCIÓN Y LA E

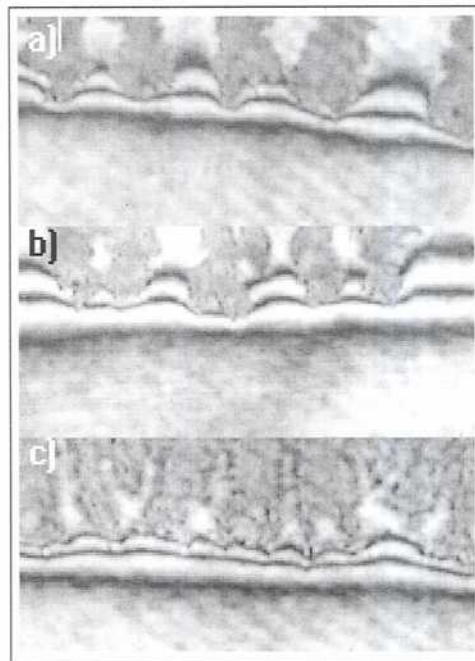


Figura 5.16: Detalle de las puntas de las ramas en crecimiento para iguales condiciones que la figura 5.15, a) celda vertical, b) celda inclinada 15 grados, c) celda inclinada 30 grados.

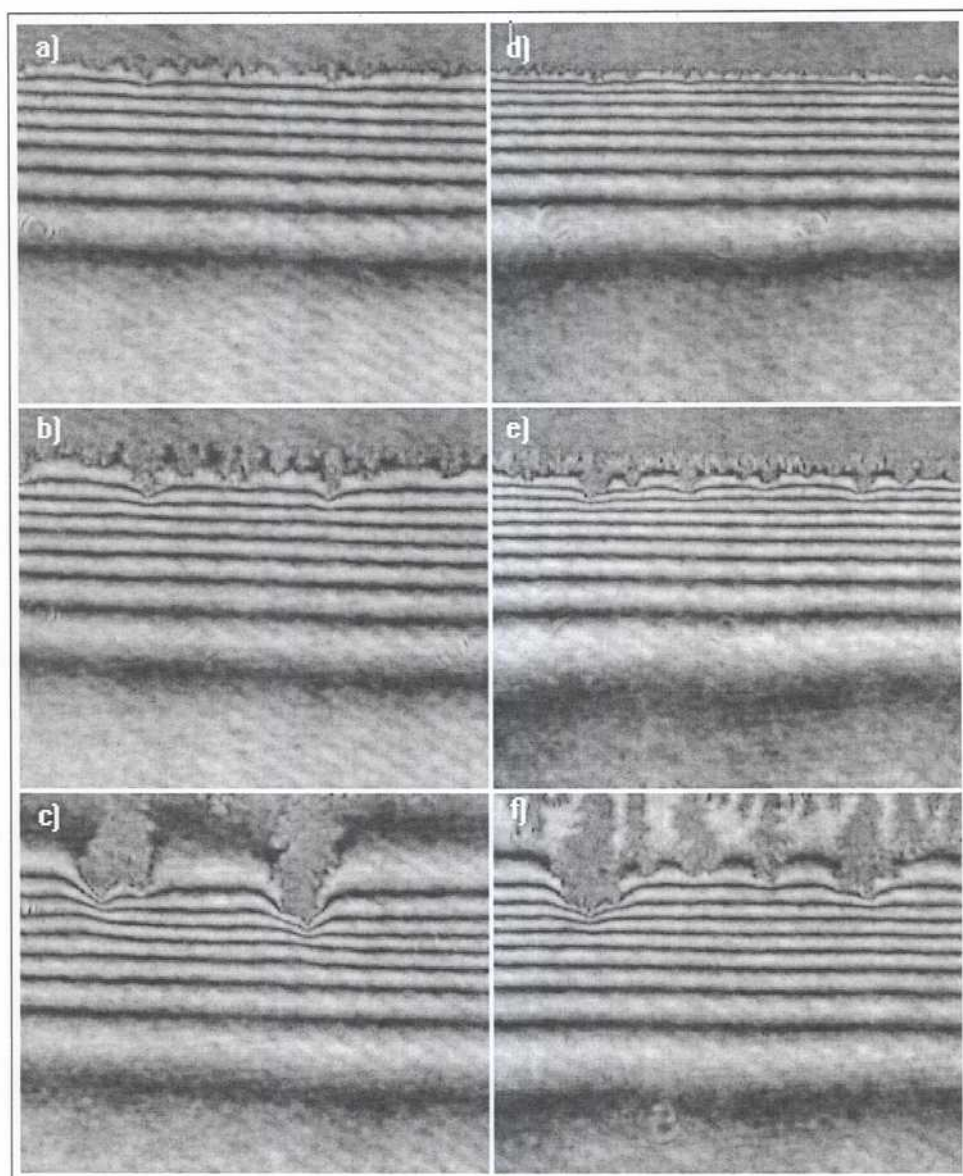


Figura 5.17: Crecimiento del depósito para una concentración $C=1M$ y $V=3$ volts. a), b) y c) corresponden a la celda vertical para 89, 110 y 200 segundos respectivamente; d), e) y f) celda inclinada 30 grados respecto de la vertical para 89, 110 y 200 segundos respectivamente.

5.4. INTERFEROMETRÍA Y EL PESO RELATIVO ENTRE LA GRAVITOCONVECCIÓN Y LA E.

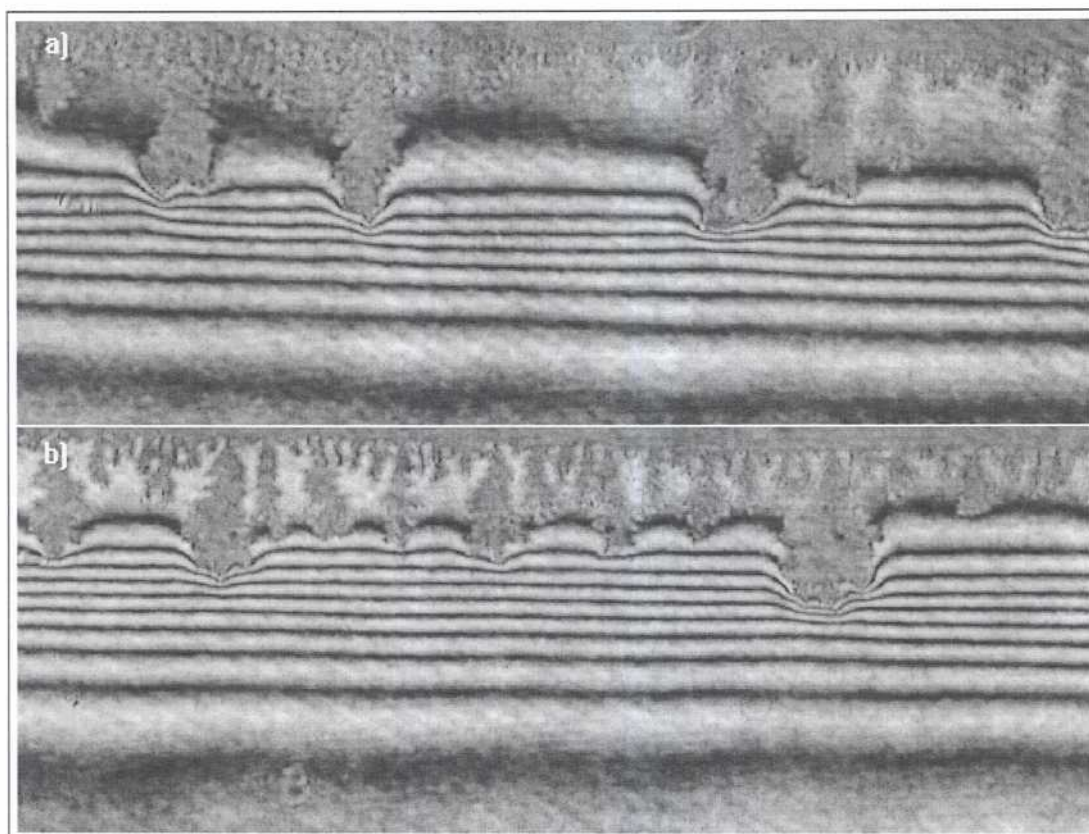


Figura 5.18: Vista de todo el depósito para los mismos parámetros de la figura 5.17, a 200 segundos. a) celda vertical, b) celda inclinada 30 grados.

nota un retardo en el comienzo del crecimiento, como se hizo referencia anteriormente. Este retardo provoca que posteriormente se acelere el crecimiento hasta alcanzar la velocidad encontrada para las otras celdas.

En la figura 5.20 se muestran los mismos gráficos que en la figura 5.19 pero agrupados según la inclinación de la celda. Si bien para los distintos experimentos la corriente inicial es la misma, la relación entre el voltaje aplicado y la resistencia óhmica de la celda varía al variar la concentración de la solución. En estos experimentos se logró el crecimiento del depósito a una intensidad de corriente externa aproximadamente constante durante los primeros segundos. Las velocidades de crecimiento para los primeros segundos resultan aproximadamente igual para las ramas ganadoras para las distintas inclinaciones, lo que indica que efectivamente la corriente externa domina la velocidad de estas ramas, no así el patrón de convección que se establece en la celda dando origen a distintas morfologías. Para tiempos mayores, la velocidad de crecimiento del depósito aumenta al aumentar la corriente efectiva de la celda, provocado esto último por la disminución de la resistencia óhmica de la misma.

Si analizamos el avance del frente de concentraciones catódico, para distintas inclinaciones de la celda, podemos observar una leve variación en las pendientes. La figura 5.21 muestra el avance del frente de concentraciones para el caso de una concentración de $0,3\text{mol/l}$. No se aprecia diferencia en las velocidades de avance del perfil de concentraciones para los primeros 70 segundos. Luego, la celda inclinada 30 grados, presenta un leve aumento de la velocidad de avance. En la figura 5.22 se presenta la regresión lineal para los logaritmos de las curvas de la figura 5.21. En el mismo gráfico se muestra la correlación lineal, cuya pendiente tiene el valor $(0,70 \pm 0,01)$.

5.5. Conclusiones

Se puede concluir que la velocidad de crecimiento del depósito se ajusta a los parámetros externos de la celda, pero en una compleja interrelación con los modos locales de transporte dando origen a una amplia gama de morfologías observadas. El flujo de fluido alrededor de las ramas en crecimiento contribuye al transporte de iones en la celda y de esta manera modifica la electroquímica cerca de las puntas. Recíprocamente, las variaciones en la concentración del electrolito afectan el flujo de fluido y de este modo la dinámica de crecimiento.

En la celda electrolítica orientada en forma vertical, los efectos gravitoconvectivos se encuentran atenuados. Esto permitió observar los efectos

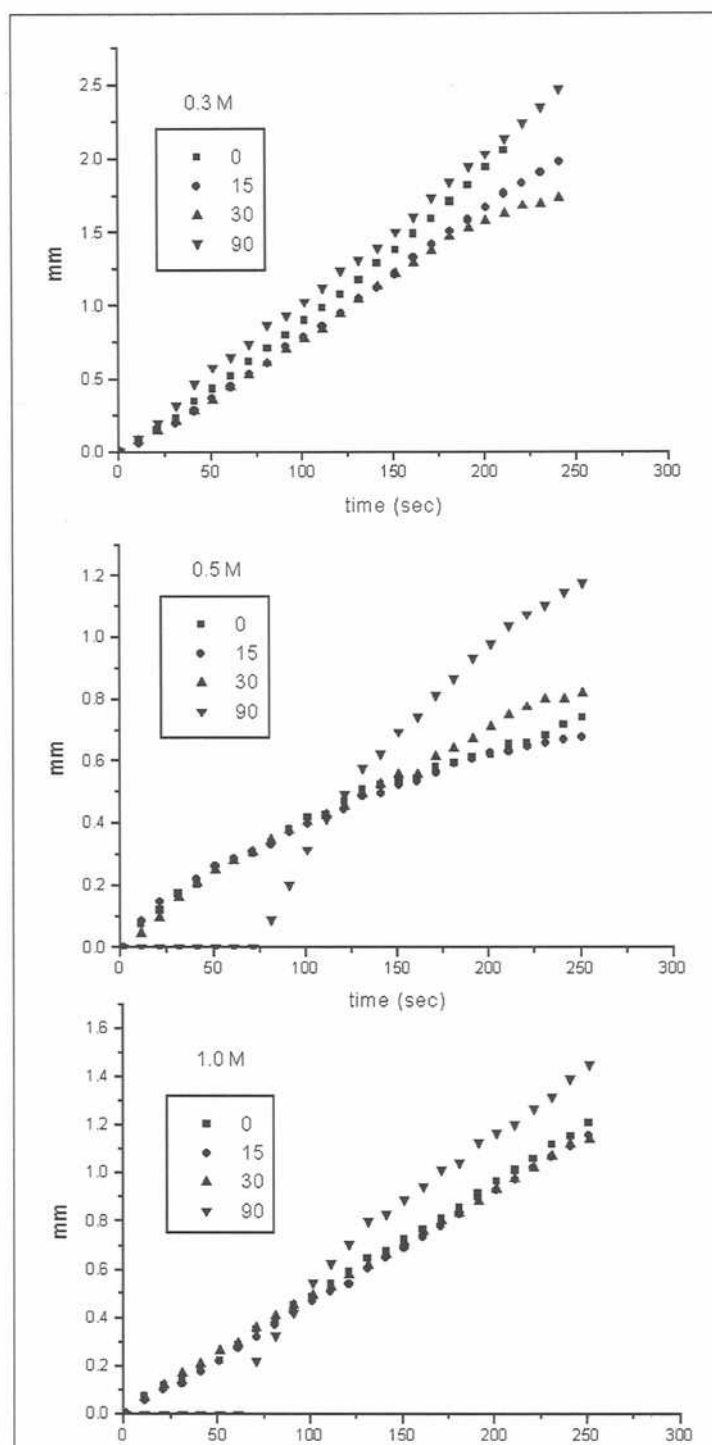


Figura 5.19: Gráficos del avance del depósito para distintas concentraciones del electrolito, en función de la inclinación de la celda respecto de la vertical.

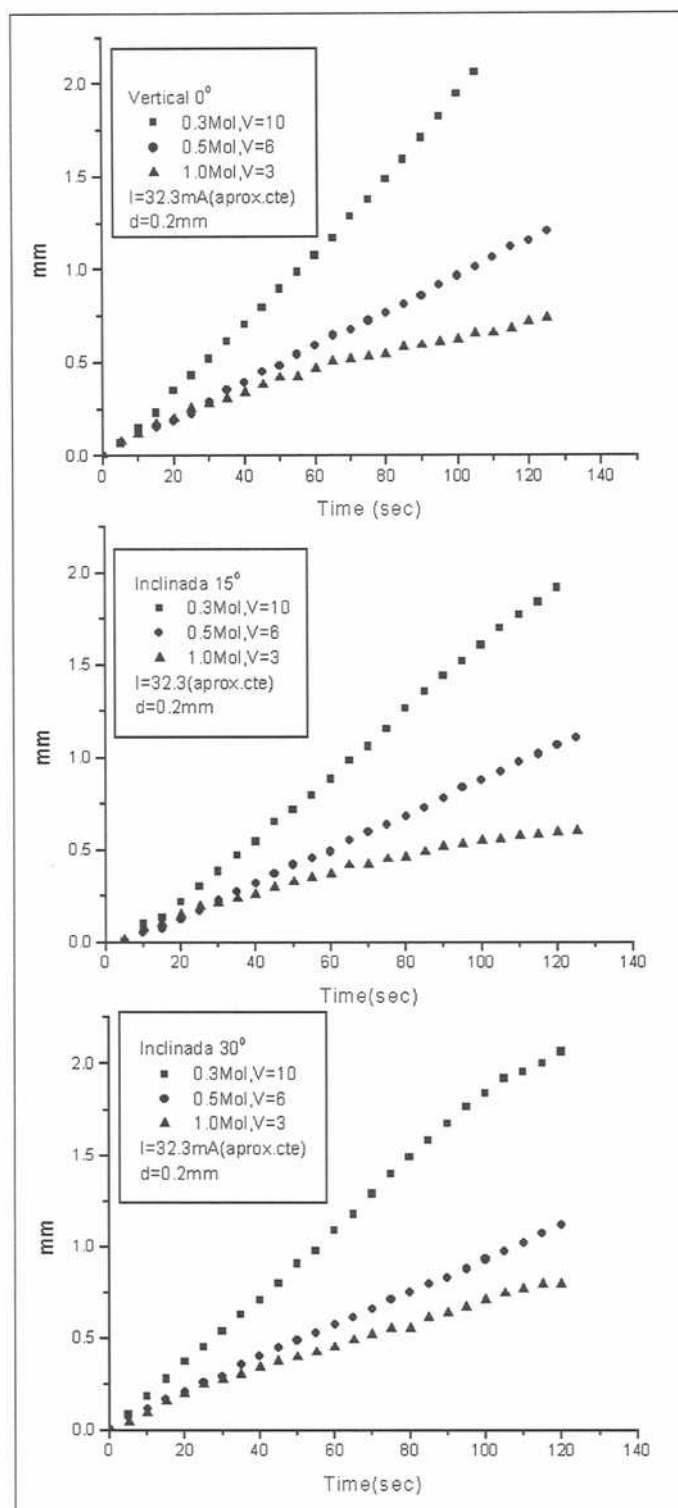


Figura 5.20: Idénticos gráficos de la figura 5.19, pero agrupados según la inclinación de la celda.

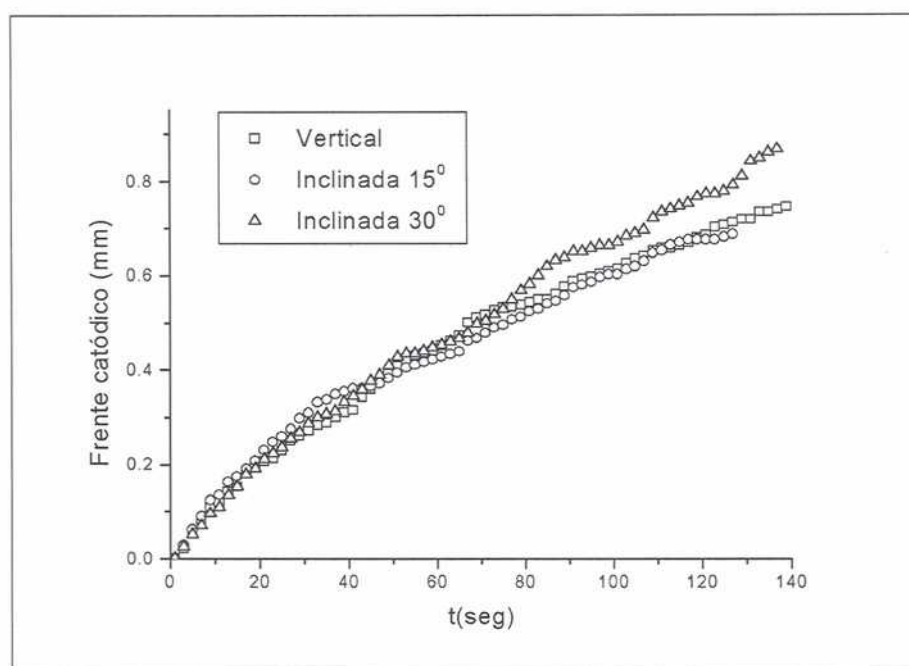


Figura 5.21: Avance del frente catódico de concentraciones para distintas inclinaciones de la celda para una concentración de $0,3\text{mol/l}$.

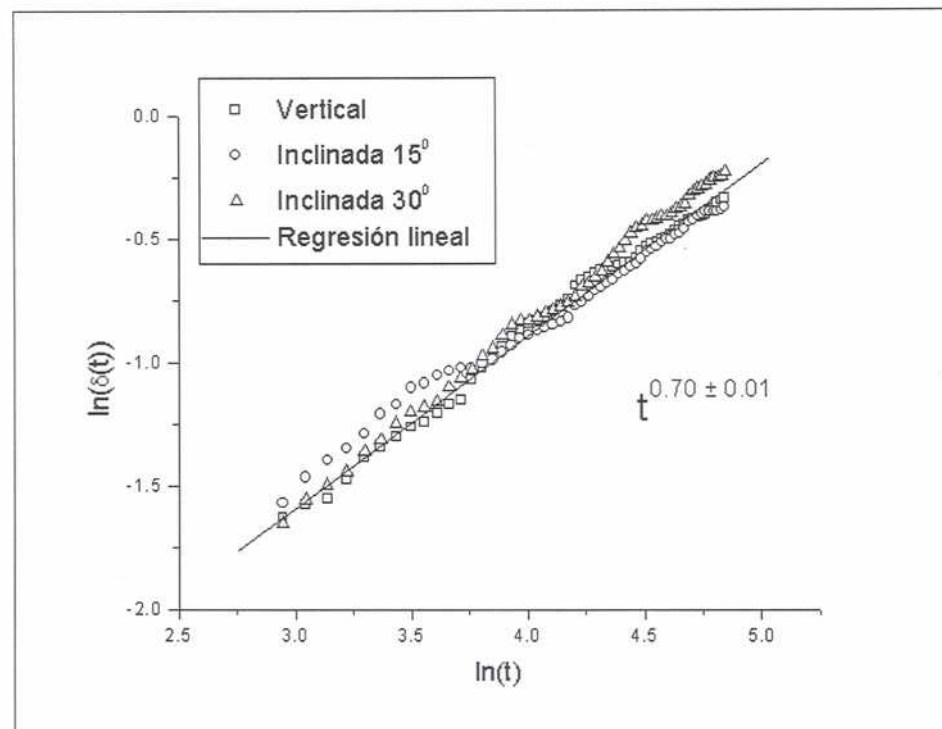


Figura 5.22: Gráficos de los logaritmos del frente de avance de concentraciones catódico función del tiempo y la regresión lineal

electroconvectivos en forma aislada de los efectos gravitoconvectivos sobre la morfología del depósito.

La mayoría de los trabajos publicados a principios de los noventa se centran en las diferentes morfologías del depósito para distintos parámetros de control externos, y poco énfasis fue puesto en la dinámica del proceso de crecimiento. Luego, a mediados y fines de los noventa se han publicado trabajos que describen los procesos de transporte en celdas delgadas horizontales. Finalmente en este trabajo se ha hecho especial énfasis en la dinámica local del depósito en crecimiento y los distintos campos alrededor de las ramas en crecimiento, aspecto no tenido en cuenta hasta el momento o brevemente comentado en distintas publicaciones [17], [16].

Capítulo 6

Problema numérico

6.1. Introducción

En este capítulo se presentarán simulaciones numéricas del transporte iónico en deposición electroquímica en celdas delgadas para soluciones altamente diluídas y configuraciones de celdas reales, bajo regímenes de gravitoconvección y electroconvección dominantes.

Se estudia además, la variación de la viscosidad en ambos regímenes y se analizan sus efectos sobre el flujo hidrodinámico resultante mediante la variación de los distintos números adimensionales involucrados en el modelo, y se los compara con mediciones experimentales presentados en [33].

El modelo computacional resuelve la ecuación de Nerst-Planck para el transporte de iones, la ecuación de Poisson para el potencial electrostático y la ecuación de Navier-Stokes para el movimiento del fluido, como fuera presentado en capítulos anteriores. Las ecuaciones están escritas en función de un conjunto de números adimensionales, como se desarrolló en capítulos anteriores.

Se modelan dos geometrías distintas de la celda electrolítica delgada. Una es aproximadamente cuadrada y la escala espacial es del orden de la separación entre dendritas. En la misma se estudiaron fenómenos de electroconvección. La otra geometría elegida, posee una dimensión mucho mayor, donde se estudiaron los efectos de la gravedad. En este caso la escala espacial es mayor y abarca toda la celda, con el objeto de estudiar las ondas de gravedad que se producen en la misma. Esta última geometría se resuelve en una grilla cuya relación ancho largo es más de un orden de magnitud.

Posteriormente, debido a la gran disparidad de las escalas físicas y la distorsión geométrica del proceso electroquímico, se implementó en el modelo

computacional una técnica de descomposición de dominios con un método iterativo fuertemente implícito. Esto se llevó a cabo en una máquina paralela consistente en un cluster de PCs usando MPI bajo Linux. Esta estrategia permitió la utilización de mallas muy finas en dominios muy distorsionados, además de la utilización de números de Grashof más reales y por consiguiente poder acercarse más a la realidad de los experimentos físicos realizados.

Como se verá, las simulaciones hechas predicen la completa interacción de los frentes, la generación de vórtices convectivos y su posterior fusión y evolución espacio-temporal con una correcta escala temporal [26] [30].

6.2. Modelo numérico

El modelo tridimensional presentado es tratado como un conjunto de dos modelos bidimensionales en un plano horizontal y vertical respectivamente.

De ahora en adelante, llamaremos modelo horizontal aquel cuya vista es desde arriba y modelo lateral a aquel que es un corte longitudinal de la celda vista lateralmente. La figura 6.1 muestra la geometría y disposición respecto del campo gravitatorio de las celdas simuladas. La razón de haber separado de esta forma el problema es la de desacoplar el efecto de la gravedad y el campo eléctrico de acuerdo a la dirección de los forzantes actuando en el sistema. De esta forma, el modelo horizontal tiene como principal contribuyente el efecto del campo eléctrico sobre los iones, ya que estaríamos considerando una celda cuyo espesor es insignificante y el efecto de la gravedad se vería significativamente disminuido. La geometría de esta celda es aproximadamente cuadrada y el campo gravitatorio es perpendicular al plano de la misma.

Si en cambio se modela un corte de la celda electrolítica, en la dirección transversal a los electrodos, no se pueden desacoplar los efectos del campo gravitatorio y el campo eléctrico, pero se reduce el problema a dos dimensiones. Además, dada la orientación de la celda y la restricción geométrica, hace que el efecto de la gravedad sobre la diferencia de concentración de iones predomine frente al efecto del campo eléctrico. El problema resulta ahora gravitoconvectivo dominante y llamaremos a este modelo celda lateral.

Por tanto estos modelos simulan los casos límites de regímenes gravitoconvectivos dominantes o electroconvectivos dominantes.

El modelo computacional resuelve el sistema previo, para cada paso de tiempo, en un dominio fijo, en una grilla 2D uniforme (igual espaciamiento en ambas direcciones) usando diferencias finitas y técnicas de relajación determinísticas.

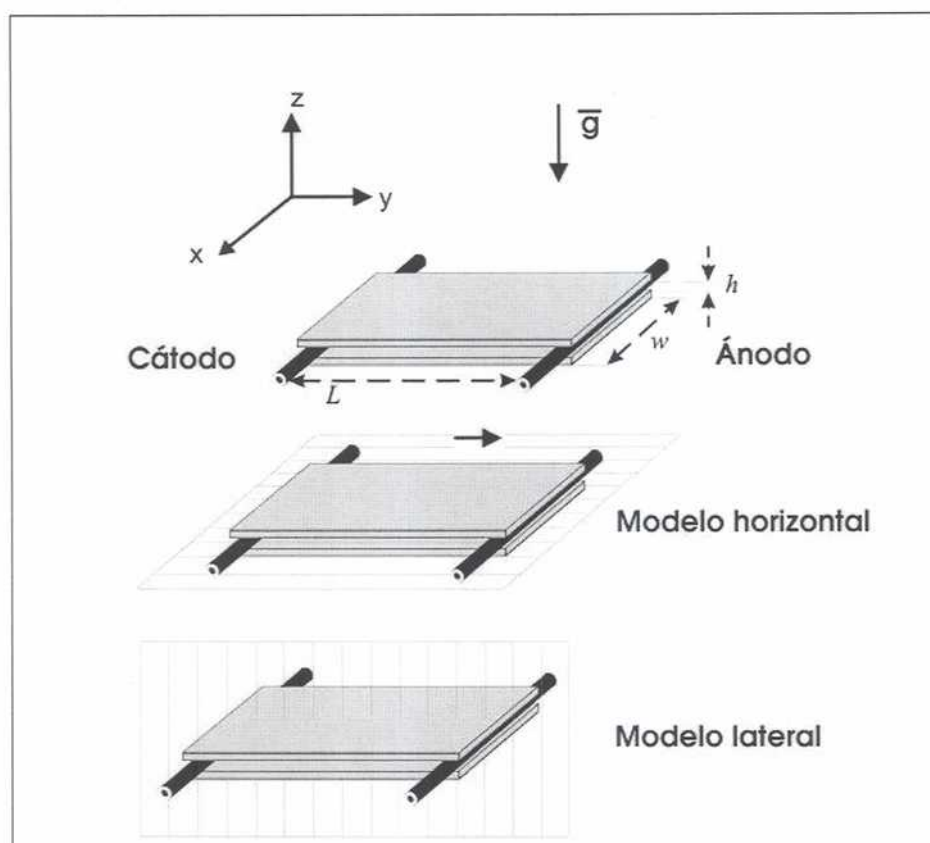


Figura 6.1: Esquema de la celda electrolítica modelada, donde se muestra el sistema de coordenadas utilizado y la dirección del campo gravitatorio. Se indican abajo los cortes realizados a la celda que corresponden al modelo horizontal y lateral respectivamente.

La solución se obtiene a través del sistema de ecuaciones en diferencias:

$$\mathbf{W}_k^{n+1} = \sum_j \mathbf{a}_j \mathbf{W}_j^n \quad (6.1)$$

donde j representa el vecino más cercano del sitio k , la suma es sobre todos los vecinos más cercanos, \mathbf{W}_k es una función vectorial cuyas componentes son la concentración de aniones y cationes, C_A y C_C , el potencial eléctrico Φ , la función de vorticidad ω y la función corriente Ψ . \mathbf{a}_j es una matriz diagonal cuyos elementos contienen los coeficientes no lineales de la discretización de las ecuaciones. Aquí se ha usado la ecuación de Navier-Stokes en función de corriente y vorticidad. La solución resultante \mathbf{W}_k^{n+1} es luego usada para avanzar la interfase con un modelo del tipo DBM (dielectrical breakdown model [10]). Esta consiste en ir moviendo la interfase en forma aleatoria proporcionalmente al flujo de cationes:

$$p_k = \frac{|j_{ck}|}{\sum_i |j_{ci}|} \quad (6.2)$$

donde k es un vecino cercano a la interfase, p_k es la probabilidad de elegir el sitio vecino más cercano para hacer avanzar la interfase, donde la suma es sobre todos los vecinos más cercanos i a la interfase, y j_{ck} es el flujo de cationes que fluyen del sitio vecino k a la agregación. En lo que sigue se considerará un proceso electroquímico sin crecimiento.

6.2.1. Paralelización

La implementación paralela usa la descomposición por subdominios en una dimensión en una computadora de arquitectura paralela consistente en un cluster de 16 PC conectadas con fast ethernet bajo LINUX y utilizando MPI (Message Passing Interface). Como se muestra más abajo la implementación numérica en paralelo ha logrado, en algunos casos, un speedup lineal. La figura 6.2 muestra la evolución del speedup en función del tamaño del problema, en nuestro caso el tamaño de la malla utilizada, y del número de procesadores [34].

A continuación se consideró el balanceo de carga. El cluster utilizado consistió en un conjunto de PC heterogéneas, a saber: 4 nodos Intel Pentium III, 733Mhz; 6 nodos AMD Athlon, 950 Mhz; y 6 nodos AMD Athlon, 1.2 Ghz. La conexión entre nodos se hizo a través de una plaqueta 3COM Fast Ethernet de 10/100 megabits, y un switch 3COM Office Connect 1600 (10/100) con 16 puertos. Debido a la arquitectura de los procesadores y a los diferentes relojes de máquina, se realizó un balanceo de carga estático.

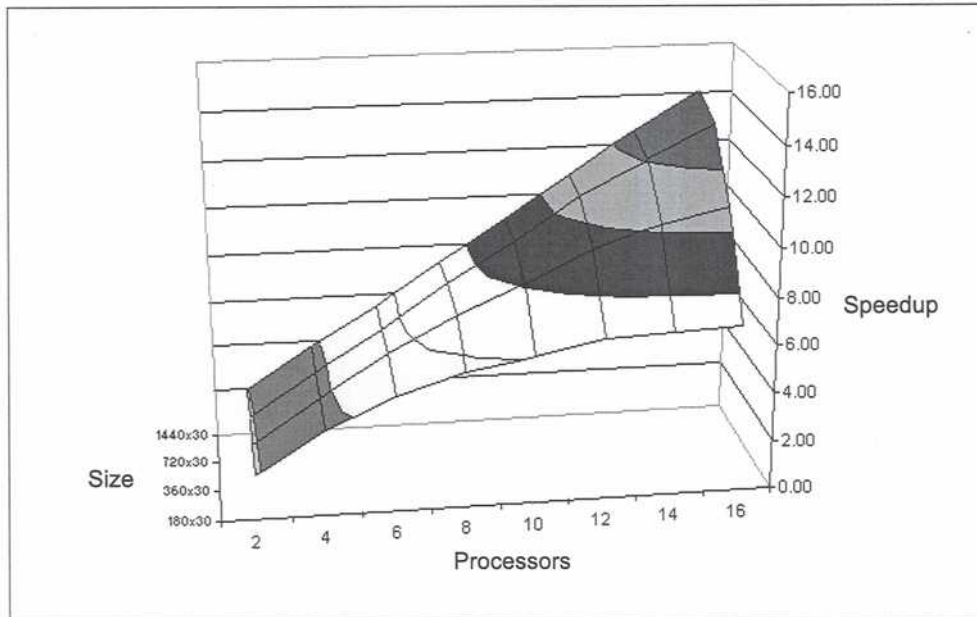


Figura 6.2: Speedup en función del tamaño del problema y del número de procesadores [34].

Este último consistió en la asignación de la distribución del dominio en los procesadores de acuerdo a su performance. La figura 6.3 [34], muestra el tiempo de corrida en función del número de procesadores involucrados en la paralelización, con y sin balanceo estático. En el mismo la comparación se ha hecho para un tamaño de problema fijo de 1440 x 240. La figura muestra una ganancia en tiempo de corrida de 25 por ciento en promedio (en algunos casos es posible alcanzar una ganancia del 30 por ciento).

El estudio de la escalabilidad permite la determinación, para una dada eficiencia, de la relación entre el número de procesadores usados y el tamaño del problema necesario para mantener la eficiencia constante. Los resultados se resumen en la figura 6.4 [34], que muestra el tamaño del problema en función del número de procesadores para diferentes valores de la eficiencia: 80, 90 y 95 por ciento, respectivamente. De acuerdo a estos resultados, para obtener una eficiencia del 80 por ciento con 16 procesadores el tamaño de la malla debe ser mayor a 960 x 32. La implementación en paralelo ha logrado reducir en promedio el tiempo de corrida de 3 días, en la máquina serial más rápida, a 6 horas en el cluster Beowulf, alcanzando un speedup de 12, en 16 nodos. Al mismo tiempo, esto hace posible el uso de mallas más finas, y de

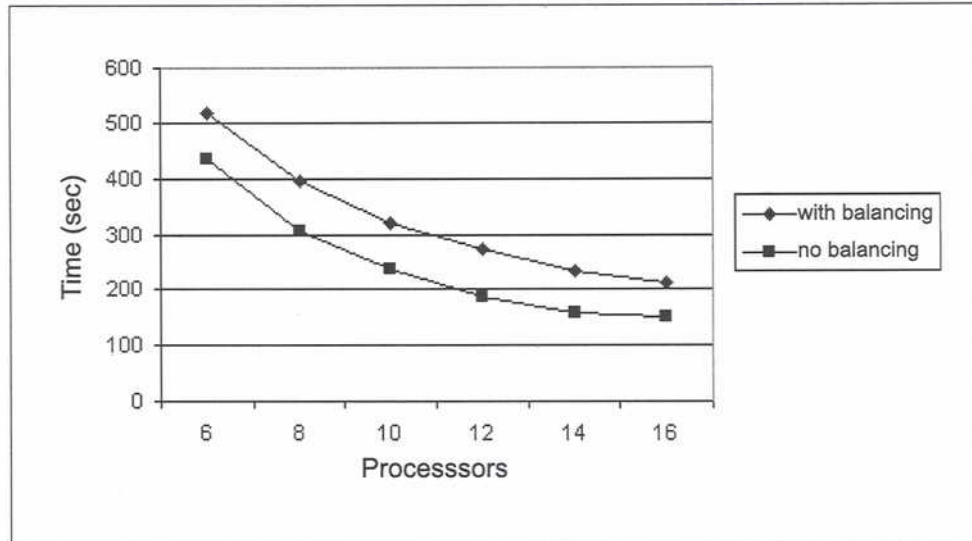


Figura 6.3: Tiempo de corrida en función del número de procesadores, con y sin balanceo estático, para un problema de tamaño 1440x240 [34].

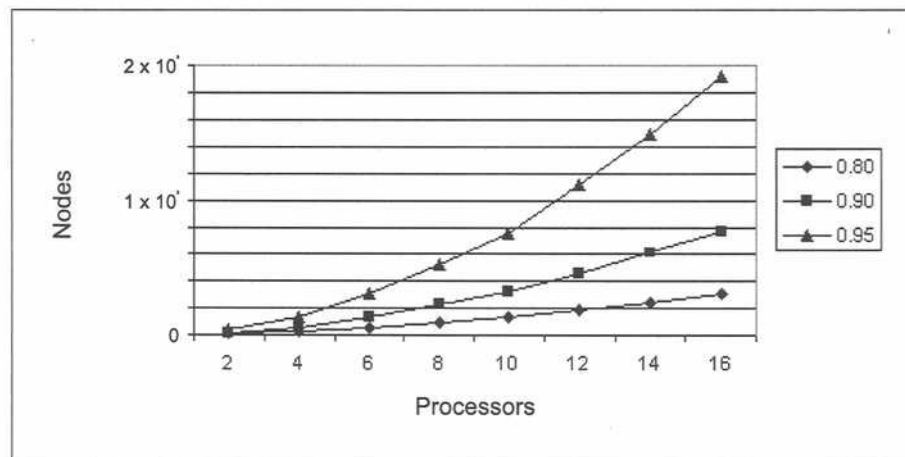


Figura 6.4: Tamaño del problema en función del número de procesadores para un valor de eficiencia dado de 0.80, 0.90 y 0.95 [34].

Cuadro 6.1: Definiciones y valores de los números adimensionales utilizados.

Número	Definición	Valor	Valor
		$c = 0,3 \text{ mol/l}$	simulación
Migración	$M_C = \mu_C \Phi_0 / x_0 u_0$	4.55	$5,3 \times 10^{-2}$
	$M_A = \mu_A \Phi_0 / x_0 u_0$	7.14	$8,3 \times 10^{-2}$
Peclet	$Pe_C = x_0 u_0 / D_C$	1.41	$1,0 \times 10^2$
	$Pe_A = x_0 u_0 / D_A$	0.94	$1,0 \times 10^2$
Poisson	$Po = x_0^2 C_0 e / \epsilon \Phi_0$	$8,3 \times 10^8$	25
Reynolds	$Re = x_0 u_0 / \nu$	$1,0 \times 10^{-3}$	1.0
Grashof eléctrico	$Ge = e C_0 \Phi_0 / \rho_0 u_0^2$	$4,8 \times 10^{13}$	—
Grashof gravitatorio	$Gg_C = x_0 C_0 g \alpha_C / u_0^2$	$4,4 \times 10^5$	15
	$Gg_A = x_0 C_0 g \alpha_A / u_0^2$	$4,4 \times 10^5$	15

este modo conseguir una simulación de los procesos de interés en condiciones más reales.

6.3. Resultados numéricos

6.3.1. Modelo lateral y la gravitoconvección

En una primera etapa del trabajo se realizó un programa secuencial con el cual se obtuvieron los primeros resultados, para luego realizar una paralelización del código y poder alcanzar resultados más satisfactorios.

A pesar de la disparidad de los números adimensionales encontrados en los experimentos físicos y los numéricos, como se presentan en la tabla 6.1, los resultados numéricos concuerdan cualitativamente con los experimentos físicos. Esto último permite inferir que el modelo tiene en cuenta los fenómenos físicos más relevantes de ECD.

El objetivo de esta sección es analizar los resultados numéricos en vista de los resultados experimentales hallados en el capítulo 4. Para ello, en la tabla 6.1, tercera columna, se muestran los números adimensionales para el caso experimental en el que la concentración del electrolito es de $C_0 = 0,3 \text{ mol/l}$. En la última columna se muestran los valores de los números adimensionales para las simulaciones numéricas que se presentan a continuación.

En dicha simulación se tomó como escalado espacial el valor de x_0 igual al espesor de la celda ($d = 0,01 \text{ cm}$), una velocidad de referencia igual a

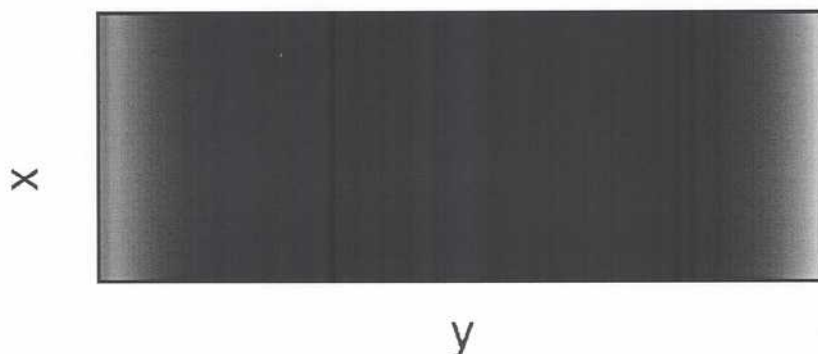


Figura 6.5: Imagen de Schlieren generada numéricamente a partir del campo de concentraciones obtenido con el modelo numérico.

$u_0 = 10 \mu m/s$, y $\phi_0 = Vd/L = 0,083V$, donde V es el voltaje aplicado en la celda entre electrodos, distanciados por una longitud L .

De acuerdo a los resultados experimentales hallados en el capítulo 4, el objetivo es verificar que el modelo propuesto simula en forma correcta las ondas de gravedad que se desarrollan en la celda electrolítica.

Para comparar los resultados numéricos con los resultados experimentales, se simuló una imagen por Schlieren numéricamente. Es decir, una vez obtenida la solución para los distintos campos a partir del modelo propuesto, se puede reconstruir, a partir de ellos, una imagen equivalente a las obtenidas experimentalmente para dichos campos. La figura 6.5 se construyó a partir de los datos obtenidos del campo de concentraciones de cationes y aniones para un tiempo en particular. La concentración se calculó como el promedio sobre el espesor de la celda (en la dirección z) y su gradiente en la dirección y . El resultado, que es proporcional a la intensidad lumínica por el método de Schlieren, se calcula a lo largo de la dirección x , que es paralela a los electrodos. Esta imagen muestra el avance de los frentes de concentración catódico y anódico para un valor de tiempo dado. Los frentes de concentración se pueden apreciar en ambos extremos de la figura en un tono de grises más claros.

La figura 6.6 muestra la evolución temporal de la simulación de la intensidad por el método de Schlieren, para los mismos parámetros que la figura 6.5. Esto se logra haciendo una superposición de cortes de distintas imágenes a tiempos sucesivos, obtenidas en la forma descrita para la figura 6.5. Las figuras 6.5 y 6.6 se pueden comparar cualitativamente a las figuras 4.4, 4.5

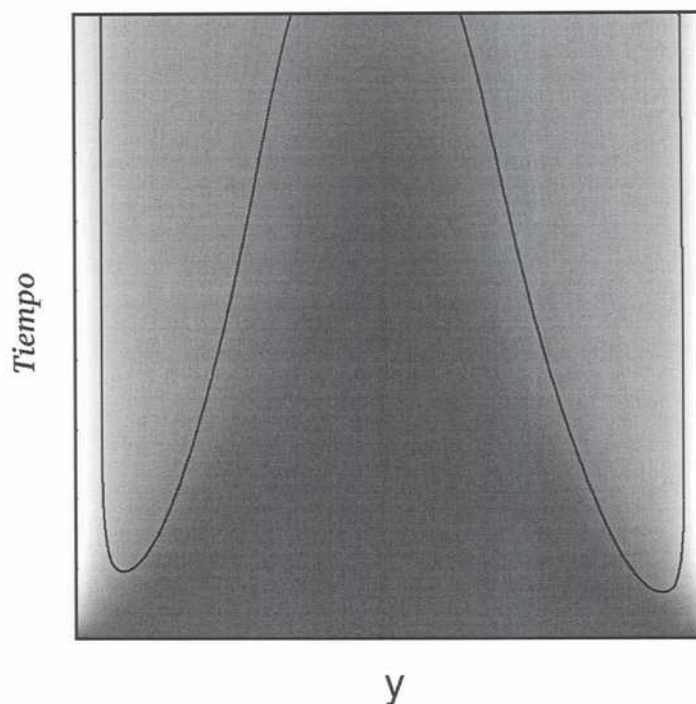


Figura 6.6: Evolución temporal del frente de concentraciones. Superposición de imágenes de Schlieren generadas numéricamente para un corte de la celda función del tiempo. Se muestra una línea de nivel particular de la función corriente, donde puede apreciarse la superposición entre los frentes de concentración y los rollos convectivos.

y 4.6 del capítulo 4.

Las trayectorias de ambos frentes se grafican en la figura 6.7 en función del tiempo en escala logarítmica. En el gráfico se indica el valor de la pendiente, que representa la velocidad de avance del frente de concentraciones catódico y anódico. Estos resultados concuerdan con los obtenidos experimentalmente presentados en la figura 4.10.

La evolución de los rollos gravitoconvectivos puede ser estudiada también numéricamente. El tamaño de los vórtices convectivos se pueden obtener promediando, en la dirección vertical, la función corriente para cada paso de tiempo y dibujando el resultado en un diagrama espacio-temporal, como se muestra en la figura 6.8. Esta figura ilustra el crecimiento de los vórtices

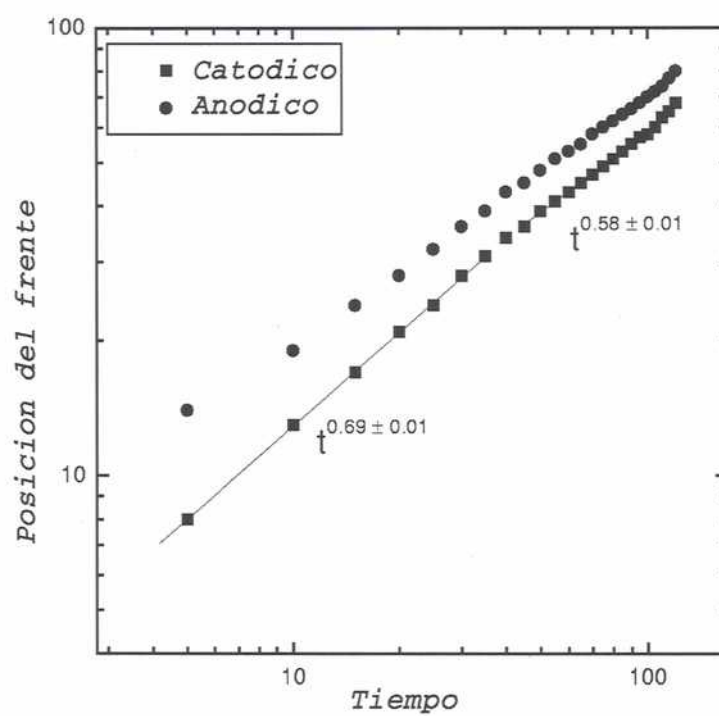


Figura 6.7: Gráfico del avance de los frentes de concentración catódicos y anódicos obtenidos a partir del gráfico 6.6.

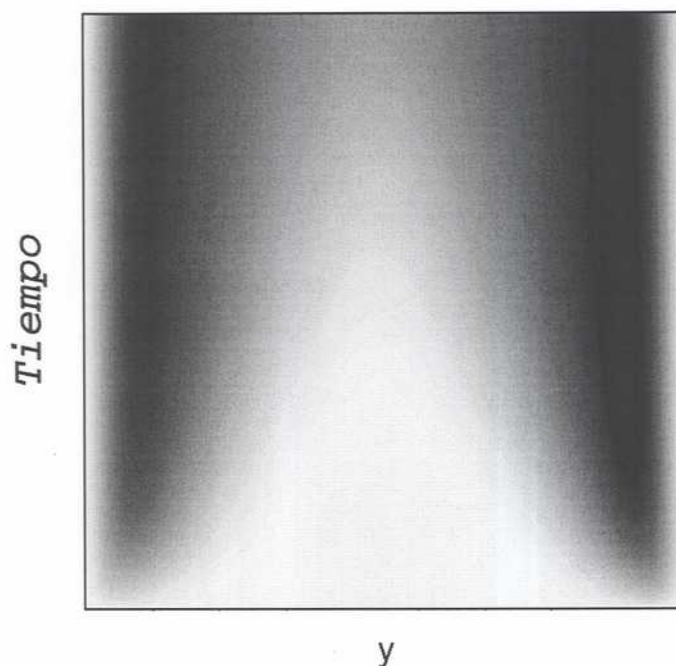


Figura 6.8: Gráfico del avance de los vórtices convectivos a partir de la función corriente calculada numéricamente. El tiempo crece hacia arriba.

cerca de los electrodos.

La figura 6.9 muestra el tamaño de los rollos convectivos, determinados por una línea de nivel particular en función del tiempo. Como en los resultados experimentales, el crecimiento del rollo convectivo al comienzo es proporcional a $t^{0.8}$, seguido de un crecimiento proporcional a $t^{0.5}$. Cabe aclarar, que este modelo no incorpora el crecimiento del depósito, y por tanto no se observa, como en el caso experimental, el posterior régimen en el cual el rollo convectivo catódico crece sujeto al crecimiento del depósito.

Las figuras 6.7 y 6.9 muestran que el modelo predice que efectivamente el avance de los perfiles de concentración alrededor de los electrodos coinciden con los rollos gravitoconvectivos. Esto se puede apreciar más claramente en la figura 6.6. La curva dibujada en esta figura muestra una línea de nivel particular de la función corriente cerca del contorno del rollo gravitoconvectivo, superpuesta al campo de gradiente de concentraciones. Los frentes de

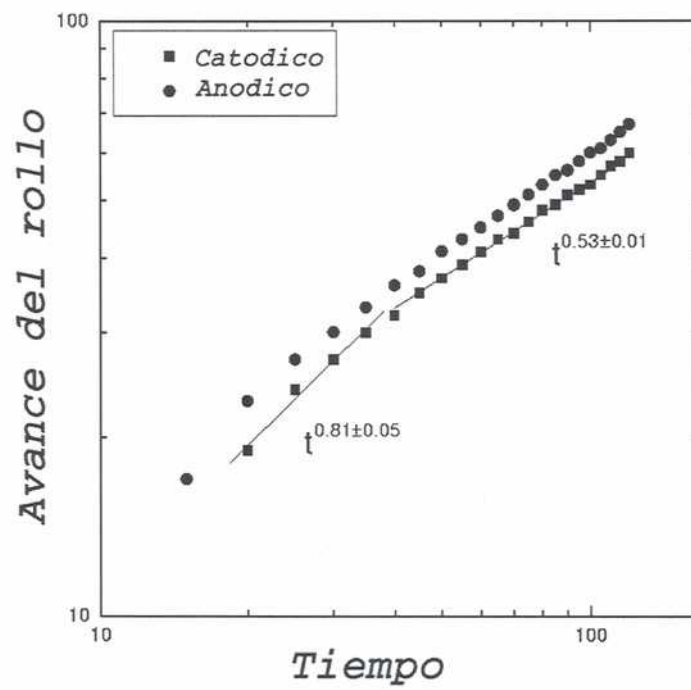


Figura 6.9: Gráfico del avance de los rollos convectivos catódico y anódico obtenidos a partir del gráfico 6.8.

concentración y los rollos gravitoconvectivos se superponen y evolucionan juntos, para los números adimensionales modelados en estas corridas.

6.3.2. Modelo horizontal y la electroconvección

Se presentarán ahora los resultados obtenidos con el modelo horizontal que corresponden a una vista desde arriba de la celda, donde el campo gravitatorio es perpendicular al plano de la celda.

La acción del campo eléctrico sobre los iones en el electrolito lleva a efectos migratorios y convectivos. Como se vió previamente, cuando la concentración del electrolito es baja, los efectos de la electroconvección en los experimentos de crecimiento electroquímico en celdas delgadas es muy importante.

En el modelo numérico se simuló el efecto de una serie de ramas ya crecidas en la celda electrolítica a efectos de certificar que el mismo representara en forma correcta el flujo hidrodinámico debido a esta fuerza.

La figura 6.10 (a) muestra lo que ocurre alrededor de una rama en crecimiento. Se simuló la punta de una rama como una deformación del cátodo. Se graficó el campo eléctrico, el campo de concentraciones de cationes y la función corriente. El campo eléctrico, que es un campo vectorial, se graficó para distintos puntos del espacio a intervalos constantes mediante flechas que representan su dirección e intensidad relativa local. Puede observarse de este modo, cómo el campo eléctrico crece y se deforma alrededor de la punta. Al mismo tiempo se puede observar el desarrollo de una serie de vórtices, contrarrotantes próximos a la punta. Las curvas de nivel de la concentración de cationes envuelven estos vórtices. En la figura 6.10 (b) se recortó la punta de una rama en crecimiento de un experimento real utilizando la técnica de Schlieren. En la misma se superpuso los vórtices debidos al movimiento del fluido simulado. Experimentalmente se pueden ver claramente los frentes de concentración envolviendo la rama en crecimiento, pero los vórtices electroconvectivos sólo se pueden apreciar experimentalmente mediante la técnica de partículas trazadoras. Esta técnica precisa de mayor aumento en el sistema óptico utilizado, con lo cual se pierde una visión global de la celda, a menos que se cuente con una cámara de alta resolución, que permita observar por el método de Schlieren el frente de concentraciones de cationes, y al mismo tiempo poder resolver las partículas trazadoras.

Tanto en la simulación numérica como en el experimento utilizando la técnica de Schlieren, se puede apreciar claramente un marcado gradiente de concentración de cationes que se desarrolla por delante de la rama en crecimiento para los parámetros experimentales y numéricos utilizados. El perfil

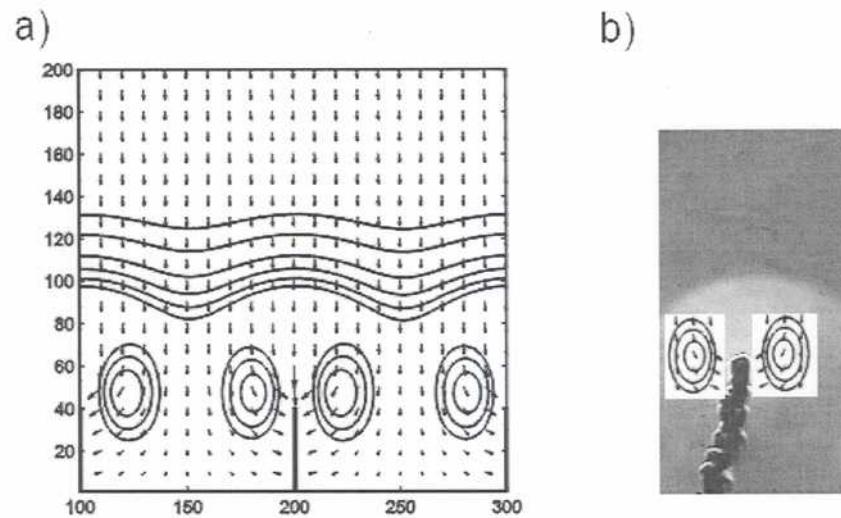


Figura 6.10: (a) Modelo horizontal: simulación de una rama en crecimiento, se grafica el campo eléctrico, los vórtices electroconvectivos y las curvas de nivel de la concentración de cationes. (b) Detalle de la punta en crecimiento en un experimento real con el método de Schlieren. Se observa el frente de concentración de cationes y se superpuso una función corriente simulada.

de este gradiente es equidistante a la punta de la rama, y se va deformando a medida que la rama crece. Dentro de la envolvente de este perfil la concentración es mucho menor y se desarrollan dos vórtices electroconvectivos que alimentan la punta de la rama en crecimiento llevando solución rica en cationes de las zonas más alejadas frente al perfil. De este modo, la rama en crecimiento se alimenta de los cationes más próximos, provocando un importante defecto en la solución. A medida que la solución se empobrece alrededor de las puntas, los fuertes campos eléctricos locales favorecen la electroconvección, y dos vórtices gobiernan la hidrodinámica del fluido en una escala cercana a las puntas de las ramas en crecimiento. La distancia entre el frente de concentración y la rama varía con la concentración de la solución, la intensidad del campo eléctrico global y la geometría de la celda. Estas magnitudes están expresadas en el modelo a través de los números adimensionales utilizados. En la próxima sección se analiza lo que ocurre al variar la viscosidad de la solución, lo cual cambia el valor de los números adimensionales.

6.3.3. Variación de la viscosidad

El estudio del peso relativo entre el fenómeno de electroconvección y gravitoconvección en ECD es relevante en el sentido que determina el régimen del flujo hidrodinámico y por ende el transporte de iones y así la morfología de crecimiento.

En esta sección se presentan resultados a partir del análisis de la transición que ocurre cuando se pasa de un régimen gravitoconvectivo a otro electroconvectivo dominante. La variación en la distribución de las velocidades en la celda son una medida del peso relativo entre la gravitoconvección y la electroconvección, y una señal de dicha transición.

Por un lado, el modelo teórico presentado revela que un incremento en los números adimensionales de Poisson y Reynolds, y un decremento en los números de Peclet y Grashof eléctrico, cuando la viscosidad aumenta, hace la electroconvección relativamente más importante. Por otro lado, es sabido que en celdas extremadamente delgadas, del orden de los $50\mu m$, los efectos gravitoconvectivos se ven atenuados [35].

En esta sección se presentan resultados numéricos del modelo presentado al variar la viscosidad del electrolito. La viscosidad es un parámetro clave al analizar la influencia de la convección. En un flujo hidrodinámico típico, incrementar la viscosidad produce una atenuación en los patrones de velocidades del flujo. En [33], se analiza el problema en términos de las ecuaciones que describen teóricamente el problema de ECD. En particular el número de

Cuadro 6.2: Valores experimentales de los números adimensionales.

Número	ν_0	$1,3\nu_0$	$1,8\nu_0$	$2,5\nu_0$	$3,8\nu_0$
M_C	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
M_A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Pe_C	18	23	31	44	66
Pe_A	12	15	21	29	43
Po	18×10^8	15×10^8	11×10^8	$8,9 \times 10^8$	$6,5 \times 10^8$
Re	12×10^{-3}	$9,7 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$
Fr	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$
Ge	$2,3 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	$3,9 \times 10^{12}$	$5,4 \times 10^{12}$	$7,9 \times 10^{12}$
Gg_C	$4,7 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$
Gg_A	$7,1 \times 10^4$	$7,1 \times 10^4$	$7,1 \times 10^4$	$7,1 \times 10^4$	$7,1 \times 10^4$

Grashof, Gg , y el número de Grashof eléctrico, Ge , representan la intensidad relativa de las fuerzas gravitatorias y eléctricas respectivamente. La razón entre Gg y Ge , $\lambda = Gg/Ge$ proporciona una medida de los pesos relativos de ambas magnitudes.

En [36], se presentan resultados experimentales y teóricos del estudio del rol de la viscosidad en ECD bajo condiciones galvanostáticas. En dicho trabajo se modificó la viscosidad agregando glicerina al electrolito.

Como se analizó con anterioridad, la idea es cotejar los resultados experimentales obtenidos con el modelo numérico. En la tabla 6.2 se presentan los números adimensionales experimentales para distintos valores de la viscosidad. La tabla 6.3 muestra los números adimensionales utilizados en las distintas simulaciones numéricas.

La celda que se utilizó en los experimentos físicos, cuya relación distancia entre electrodos y espesor era 30, fue reproducido en el modelo numérico con una grilla de 1080 x 36 nodos. Esto pudo realizarse gracias a la paralelización del código secuencial.

Las simulaciones describen la evolución del sistema sin crecimiento del depósito hasta alcanzar el estado de equilibrio (en la mayoría de los casos).

El número de Poisson y el Grashof eléctrico difieren significativamente de los valores típicos en los experimentos físicos. Esto es debido a que existen limitaciones numéricas en el tamaño máximo de la grilla posible a ser implementada. Valores más grandes de estos números implican mayores gradientes en la solución, lo cual requiere mallas más finas.

Cuadro 6.3: Valores de los números adimensionales en el problema numérico.

Número	ν_0	$1,3\nu_0$	$1,8\nu_0$	$2,5\nu_0$	$3,8\nu_0$
M_C	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
M_A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Pe_C	18	23	31	44	66
Pe_A	12	15	21	29	44
Po	$5,0 \times 10^2$	$4,7 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$2,9 \times 10^2$	$2,0 \times 10^2$
Re	12×10^{-3}	$9,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$
Ge	$1,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$3,4 \times 10^4$
Gg_C	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$
Gg_A	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$

La figura 6.11 muestra la evolución espacio temporal de las curvas de nivel de la concentración de cationes adimensionalizada sin agregado de glicerina, para valores de tiempo 10, 210, 410 y 810 respectivamente. El perfil de concentraciones se ve afectado por la gravitoconvección. Se puede observar una asimetría en la dirección perpendicular a la fuerza de gravedad producida por las fuertes corrientes ascendentes y descendentes que se originan en el cátodo y ánodo respectivamente debido al campo gravitatorio.

La figura 6.12 muestra una serie de gráficos que corresponden a las curvas de nivel de la función concentración de cationes al tiempo $t = 300$, pero para diferentes viscosidades: 1, 1.3, 1.8, 2.5 y 3.8 de ν_0 . Esto es para distintos valores de glicerina agregada: 0, 10, 20, 30 y 40 por ciento de glicerina. La figura revela cómo el frente de concentración se ve retardado cuando la viscosidad del fluido aumenta, lo mismo que ocurre en los experimentos. Se puede apreciar también cómo, en la dirección paralela a la fuerza de la gravedad, se produce una mayor asimetría en el perfil de concentraciones a medida que la viscosidad aumenta. Esto es debido principalmente a que la difusión es mucho más lenta en relación a los procesos convectivos al aumentar la viscosidad y no variar el forzante debido a la fuerza gravitatoria.

La figura 6.13 es un gráfico del detalle del cátodo para los primeros instantes, para distintos valores de la viscosidad, correspondientes a 0 y 40 por ciento de glicerina agregada. Se muestran en el mismo gráfico el perfil de concentración de cationes, las curvas de nivel de la función corriente y el campo eléctrico. Se puede apreciar la existencia de un rollo gravitoconvectivo. Al aumentar la viscosidad del fluido la intensidad del rollo disminuye,

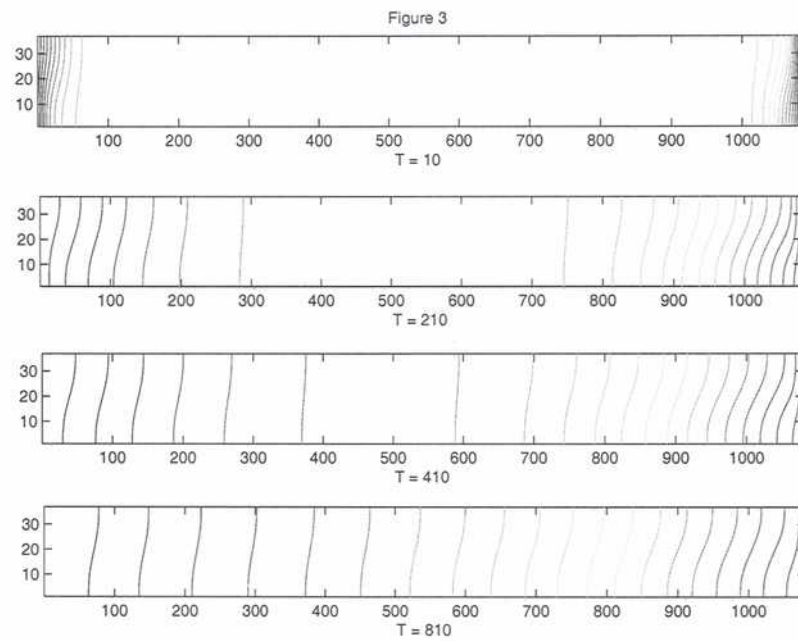


Figura 6.11: Curvas de nivel de la concentración de cationes para los tiempos adimensionalizados: 10, 210, 410 y 810.

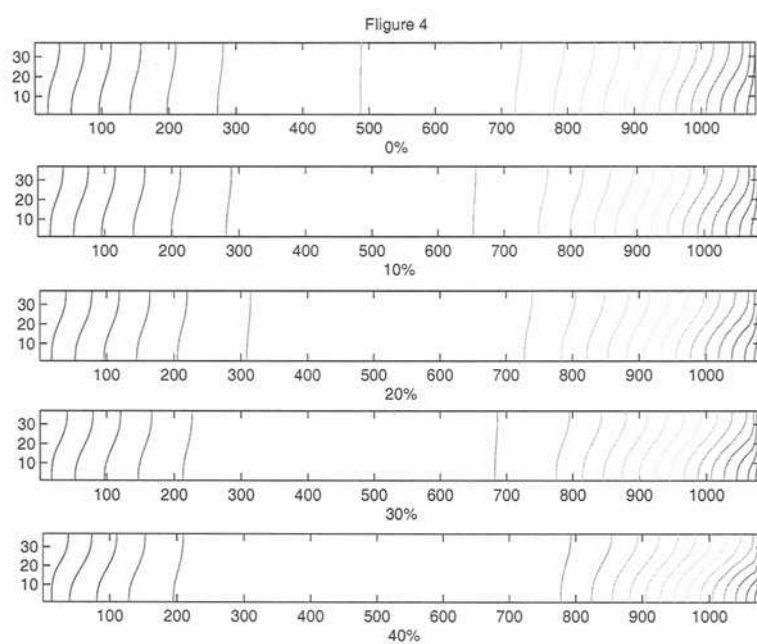


Figura 6.12: Curvas de nivel de la concentración de cationes para el tiempo $t = 300$, para distintos porcentajes de glicerina agregada.

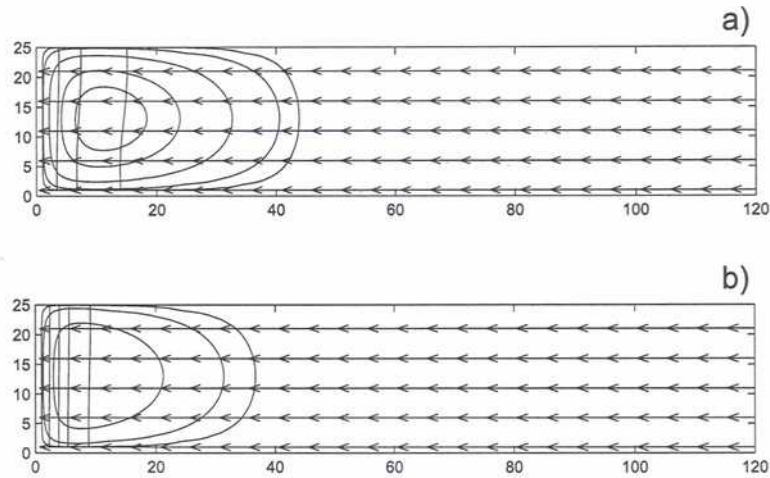


Figura 6.13: Vista lateral de la simulación de un detalle del cátodo, para los primeros instantes. Se grafican el perfil de concentración de cationes, las líneas de nivel de la función corriente y el campo eléctrico, a) ν_0 y b) $3,8\nu_0$.

como era de esperarse. El frente de concentración también se ve retardado al aumentar la viscosidad.

Los resultados numéricos muestran que los frentes de concentración y convección evolucionan juntos en ambos casos.

La figura 6.14 muestra para el tiempo $t = 300$, las curvas de nivel de la función corriente para distintas viscosidades (0, 10, 20, 30 y 40 por ciento de glicerina agregada). La figura muestra el retardo en el rollo gravitoconectivo debido al aumento de la viscosidad, así también como en el frente de concentración de cationes.

La figura 6.15 muestra, para $t = 300$, las curvas de nivel de la función potencial eléctrico adimensionalizada para distintas viscosidades (0, 10, 20, 30 y 40 por ciento de glicerina agregada). Esta figura revela que para 0 por ciento de glicerina el campo eléctrico crece significativamente cerca del cátodo en una zona estrecha, mientras que acercándose al ánodo la variación no es tan marcada. Al aumentar la viscosidad este comportamiento se hace más marcado. La influencia de la viscosidad sobre la distribución del potencial eléctrico se ve más claramente en la figura 6.16. Esta figura muestra para distintos tiempos y, 0 y 20 por ciento de glicerina agregada, un corte longitudinal a la mitad de la celda del potencial eléctrico. Se puede apreciar claramente la marcada variación del potencial cerca del cátodo, lo que indica un marcado aumento en el campo eléctrico. Cabe remarcar que cuando la

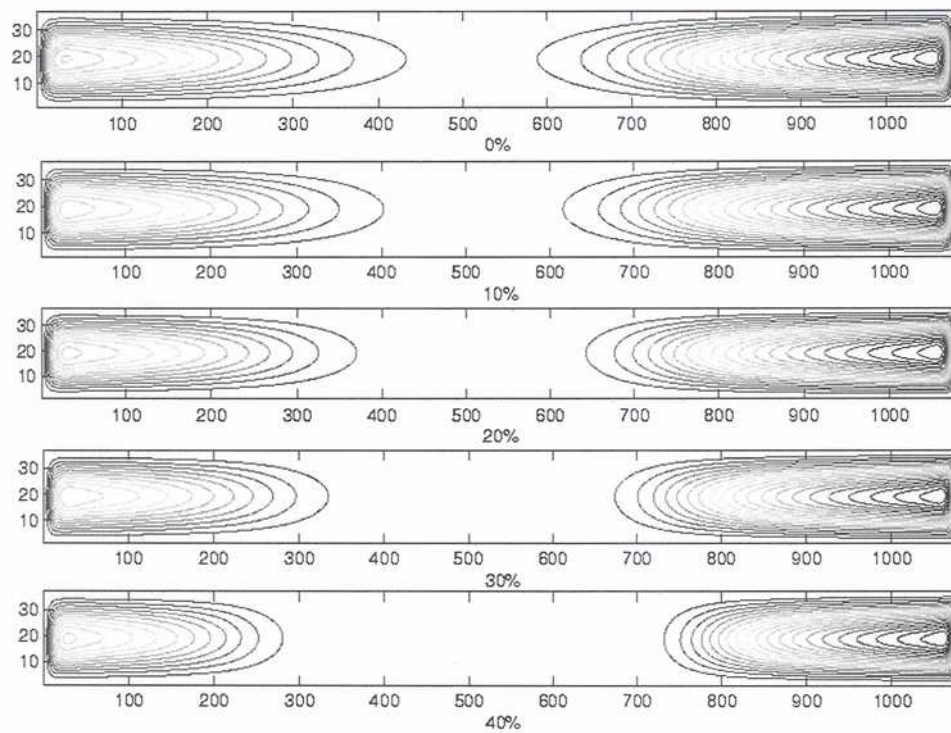


Figura 6.14: Evolución del vórtice gravitoconvectivo para $t = 300$, para distintos porcentajes de glicerina agregada.

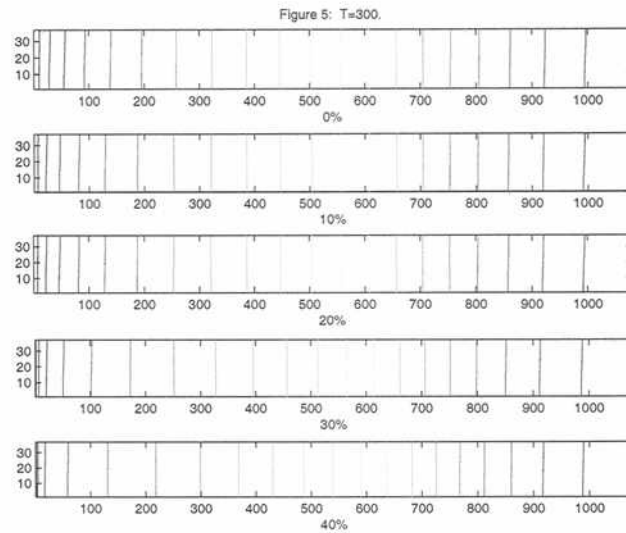


Figura 6.15: Curvas de nivel del potencial electrostático para el tiempo $t = 300$, para distintos porcentajes de glicerina agregada.

viscosidad aumenta, el aumento en el campo eléctrico cerca del cátodo, hace que se produzcan inestabilidades numéricas en el modelo.

La magnitud del flujo gravitoconvectivo se manifiesta claramente en los perfiles de las velocidades en las direcciones vertical y horizontal. Con tal objetivo se descompuso el campo de velocidades en las coordenadas x e y . La figura 6.17 corresponde al perfil de velocidades en la dirección horizontal, componente x del campo de velocidades, que es perpendicular al campo gravitatorio. El gráfico de la izquierda es un corte de dicha componente en sentido vertical, realizado a una distancia del cátodo donde se encontró el máximo en valor absoluto del flujo hidrodinámico. A la derecha se grafica la componente x del campo de velocidades para la grilla en dos dimensiones, donde la intensidad de grises da idea de la magnitud de dicha componente.

La figura 6.18, es análoga a la figura 6.17, sólo que aquí se grafican superpuestos los perfiles para distintos valores de la viscosidad. Se aprecia claramente la atenuación producida por el aumento en la viscosidad en la velocidad máxima alcanzada por el flujo.

La componente horizontal de la velocidad en función de la altura de la celda tiene una pequeña asimetría respecto de su plano medio. El flujo que se aleja de los electrodos, tanto cátodo como ánodo, presentan un perfil apenas más anguloso, y alcanza un mayor valor absoluto comparado al flujo

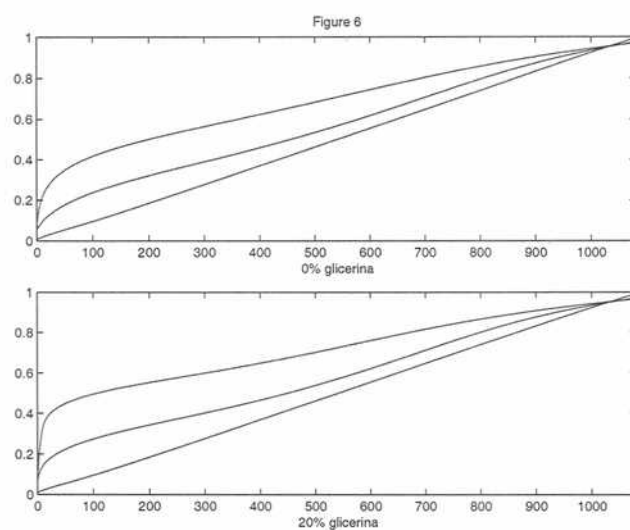


Figura 6.16: Corte longitudinal del potencial electrostático tomado a la mitad de la celda para distintos tiempos (10, 210, y 410 de arriba hacia abajo) para 0 y 20 por ciento de glicerina agregada.

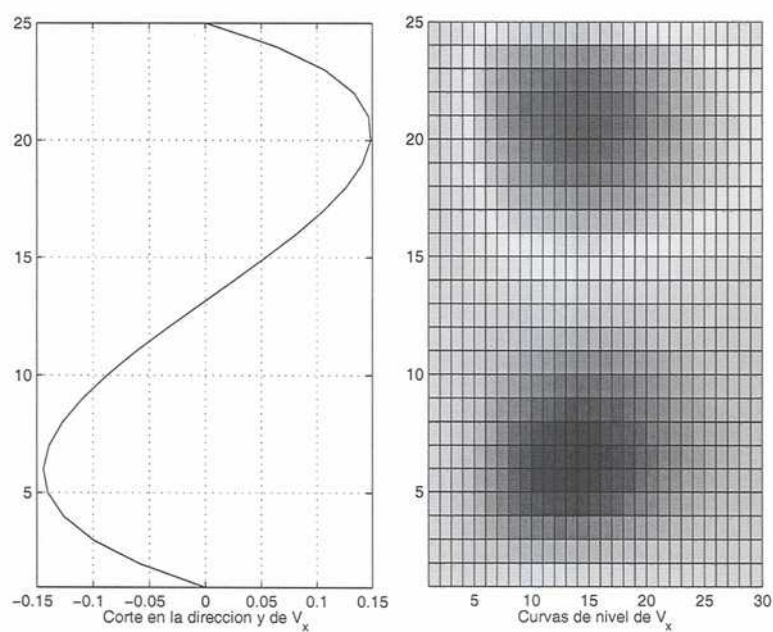


Figura 6.17: Gráfico de la velocidad en la dirección x en un corte paralelo al cátodo, y planta, respectivamente.

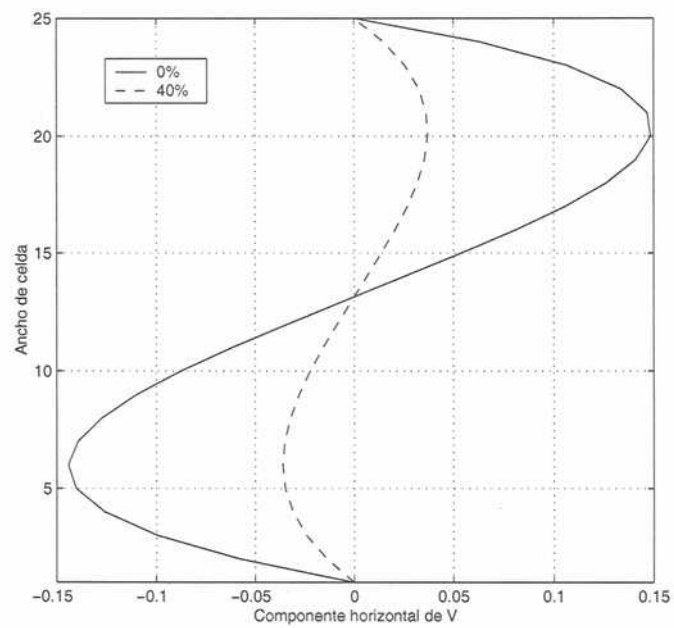


Figura 6.18: Gráfico de la velocidad en la dirección x , a lo largo de un corte paralelo al cátodo, para distintas viscosidades.

recirculante o de retorno hacia el electrodo. Se encontró que las velocidades del flujo saliente son entre un 3 % y un 4 % superior al flujo entrante. Este comportamiento se observó para las dos viscosidades analizadas.

Los resultados numéricos sin agregado de glicerina concuerdan sorprendentemente con los resultados experimentales presentados en [16]. Debido a las diferencias en los valores de los números adimensionales, entre el modelo y los experimentos físicos, este porcentaje es marcadamente superior en los experimentos, pero la concordancia cualitativa es remarcable.

Si bien no existen publicados resultados experimentales donde se haya variado la viscosidad del electrolito que puedan ser comparados con los resultados numéricos hallados, se pueden hacer algunas interpretaciones teóricas. Analizando el valor absoluto máximo de la velocidad en la componente x alcanzado en las cercanías del cátodo para las distintas viscosidades, se observa que $V_{max0}/V_{max40} = 3,2$, esto es la razón entre la velocidad máxima alcanzada para 0 % de glicerina agregada y 40 % respectivamente. Dado que se espera que las velocidades sean proporcionales a $1/\nu$, en relación a la viscosidad, se esperaría que el valor de V_{max0}/V_{max40} sea alrededor de 3.8, que es la relación entre viscosidades, y resulta ser del orden del valor encontrado. Este máximo se tomó sólo sobre una de las componentes de la velocidad, aquella más significativa al movimiento gravito-convectivo alrededor del cátodo.

Es importante destacar que los máximos encontrados para la componente x de la velocidad difieren en su distancia al electrodo según la viscosidad del electrolito. Esto es claro debido a que para un mismo tiempo, el frente gravitoconvectivo avanza más lentamente cuanto más viscoso es el fluido. En el caso en que la viscosidad es semejante a la del agua, este máximo se encuentra a 1.73 % del total del largo de la celda, y a 1.33 % cuando el valor de la viscosidad es 3.8 veces superior, para el mismo tiempo adimensional. Esto también es explicable en términos del perfil del campo eléctrico. A mayor viscosidad, existe un gradiente más comprimido contra el cátodo. Como se graficó en 6.16. Este efecto tiene su mayor influencia en la componente y de la velocidad como se comenta a continuación.

Las figuras 6.19 y 6.20 muestran la componente y del vector velocidad en las cercanías del cátodo y del ánodo respectivamente. Otra vez el efecto de la viscosidad atenúa considerablemente la velocidad en la dirección y . A diferencia del caso en la componente x , la relación entre los valores máximos absolutos para distintas viscosidades, no llegan al valor esperado según la relación de viscosidades. La máxima diferencia se produce en el cátodo donde $V_{max0}/V_{max40} = 2,5$. Esto es debido al efecto del espesor de la celda. El fluido no llega a acelerarse lo suficiente como para compensar las fuerzas viscosas

con las de empuje en el trayecto del espesor de la celda.

Puede apreciarse también en estas figuras, 6.19 y 6.20, cómo el máximo valor está desplazado hacia el electrodo cuando la viscosidad aumenta. En el caso del cátodo este máximo se encuentra a un 0.66 % del largo de la celda para el caso de cero por ciento de glicerina agregada, y de un 0.53 % para el caso de 40 %, muy cerca de los electrodos en cada caso.

A diferencia de los resultados experimentales en [16], se puede apreciar también un reflujo en la dirección y en ambos electrodos, de magnitudes marcadamente inferiores a los que ocurren en la cercanía de cada electrodo. Este reflujo se produce a 2.8 % para 0 % de glicerina y 2.1 % para 40 %. Y son inferiores en magnitud a un 42 % respecto del máximo valor absoluto alcanzado, para ambos casos, esto es 0 y 40 % de glicerina, tanto en el ánodo como en el cátodo.

Esta diferencia con los resultados experimentales se podría explicar desde dos puntos de vista distintos. Uno es que los valores de concentración de electrolito que se utilizan en el modelo numérico son marcadamente inferiores a los utilizados en el experimento físico, y por tanto la difusión puede ser más marcada. El otro es de un sentido más práctico, es muy difícil medir con exactitud, en el contexto experimental, pequeños valores de la velocidad a distintas profundidades de la celda simultáneamente, por lo cual pudieron pasar inadvertidas.

En la figura 6.21 se observa, para el cátodo y el ánodo, para 0 % y 40 % de glicerina, la componente en la dirección x del campo de velocidades, donde la intensidad de gris refleja la magnitud en módulo de la velocidad en dicha dirección. En este gráfico se puede apreciar claramente lo mencionado con anterioridad en cuanto a la distribución e intensidad de las velocidades encontradas para cada caso.

Se utilizó el modelo de celda horizontal para modelar la variación de la viscosidad en celdas electrolíticas delgadas. En estos experimentos numéricos se simuló el crecimiento del depósito como un arreglo de ramas equiespaciadas para un tiempo dado. Se analizaron los distintos campos involucrados en el fenómeno con particular énfasis en lo que ocurría alrededor de las puntas del depósito en crecimiento.

La figura 6.22 es un gráfico de las curvas de nivel de la concentración de cationes, alrededor de las ramas en crecimiento, para distintas viscosidades. Cuando la viscosidad aumenta el gradiente de concentración de cationes frente al depósito es marcadamente mayor.

La figura siguiente, 6.23, muestra para la misma simulación un gráfico de las curvas de nivel para el potencial eléctrico.

Para apreciar el efecto de la variación en la viscosidad sobre el flujo hi-

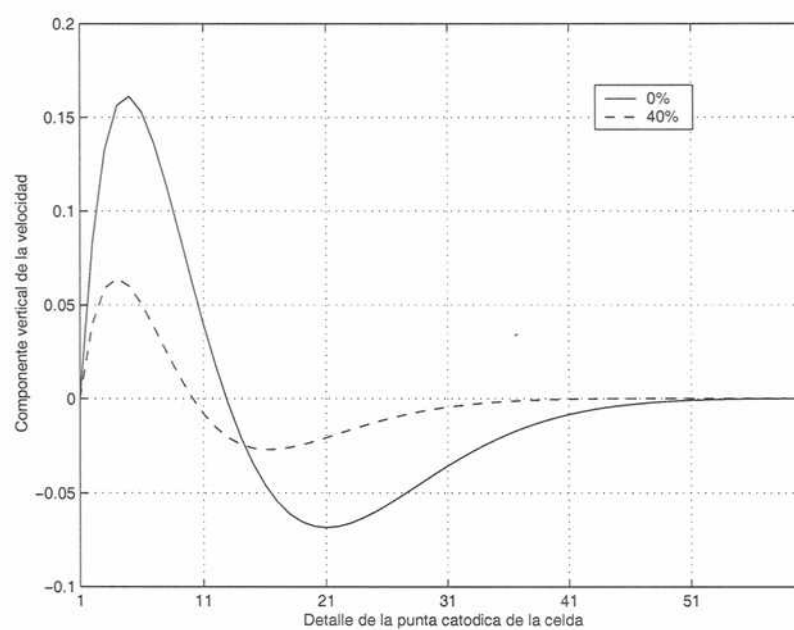


Figura 6.19: Gráfico de la velocidad en la dirección y , para un corte a lo largo de la celda, alrededor del cátodo.

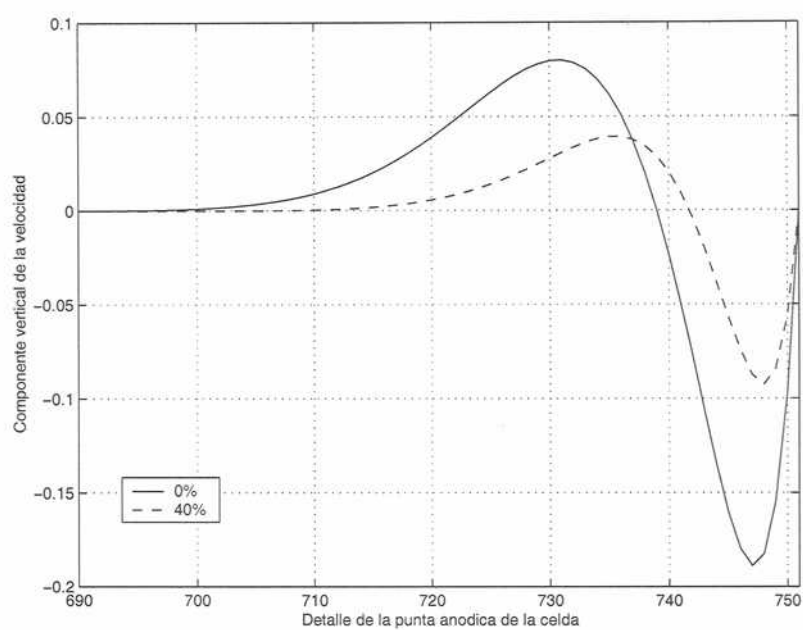


Figura 6.20: Gráfico de la velocidad en la dirección y , para un corte a lo largo de la celda, alrededor del ánodo.

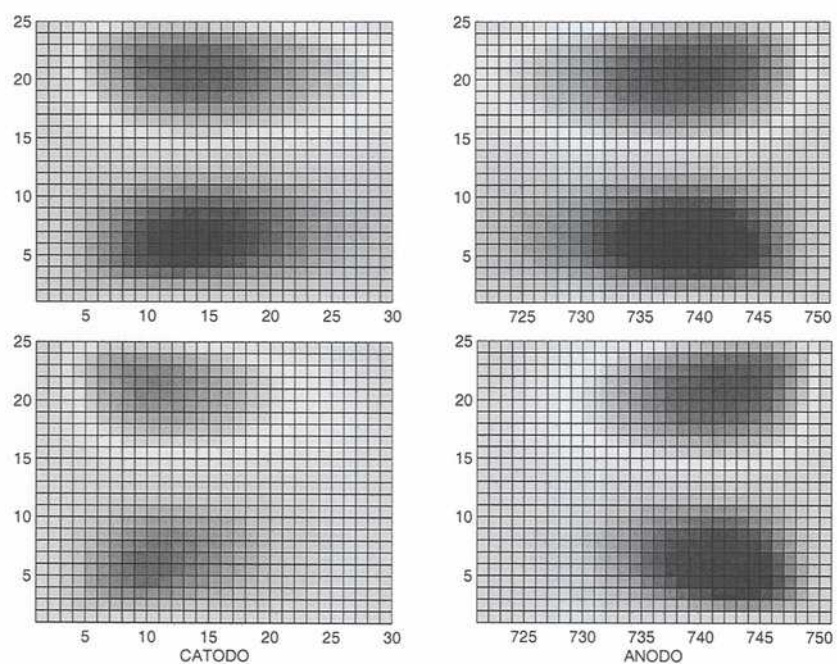


Figura 6.21: Gráfico del módulo de la velocidad en la dirección x en las cercanías del cátodo y del ánodo, en sentido lexicográfico. Los dos gráficos superiores corresponden a 0 % de glicerina agregada y los dos gráficos inferiores corresponden a 40 % de glicerina agregada.

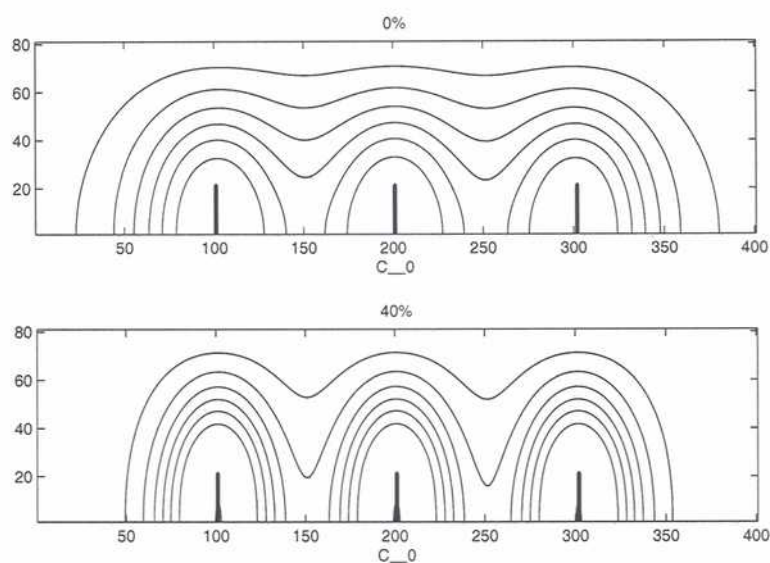


Figura 6.22: Gráfico de las curvas de nivel para la concentración de cationes en los primeros instantes de la simulación, para 0 % y 40 % de glicerina agregada.

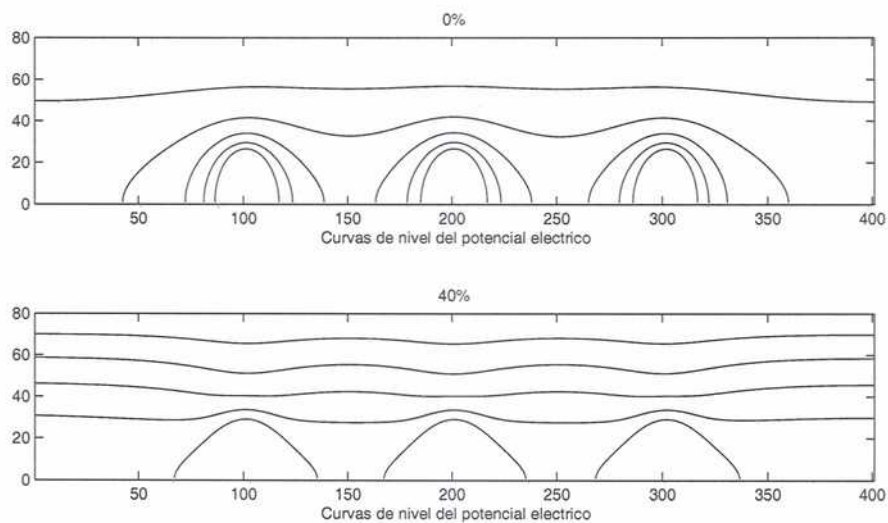


Figura 6.23: Gráfico de las curvas de nivel para el potencial eléctrico, para 0 % y 40 % de glicerina agregada.

drodinámico en la celda alrededor de las puntas del depósito en crecimiento, se graficó en 6.24 las curvas de nivel de la función corriente para distintas viscosidades. Se puede observar un arreglo de vórtices contrarrotantes, en forma de dipolos sobre las puntas de las ramas. Los valores de las curvas de nivel elegidas para los dos gráficos son las mismas. Al aumentar la viscosidad el movimiento del fluido se ve restringido a una zona más cercana al depósito. Cuando la viscosidad es la del agua aproximadamente, el efecto de los vórtices gravitoconvectivos se extiende por toda la celda modelada.

Para apreciar mejor la magnitud de las velocidades involucradas en la celda se graficó en la figura 6.25 la descomposición en las coordenadas x e y del campo de velocidades alrededor de las ramas en crecimiento, para distintos porcentajes de glicerina agregada. Estos gráficos corresponden a un corte de la celda por encima de las ramas en la dirección de los electrodos. Aquí se aprecia claramente la atenuación en la magnitud de la velocidad causada por el aumento en la viscosidad. Al mismo tiempo, da idea del sentido de rotación de los vórtices. La componente en x resulta antisimétrica respecto de la mitad de la celda, indicando que la rama del medio recibe cationes de la izquierda y de la derecha, así como las otras dos ramas a su costado. La componente y resulta simétrica respecto de la mitad de la celda. El resultado de la composición de ambas componentes de la velocidad da un sistema de vórtices apareados contrarrotantes como se aprecia mejor en el gráfico de la función corriente 6.24.

En la figura 6.26 se grafican superpuestos el campo eléctrico, las curvas de nivel de la concentración de cationes y la función corriente para distintas viscosidades. Se aprecia cómo el campo eléctrico converge hacia las puntas del depósito y el movimiento del fluido está restringido a las cercanías del depósito donde la concentración de cationes es menor. Sobre esta estructura de vórtices contrarrotantes se localiza un fuerte gradiente de concentración de cationes. Este último fenómeno es lo que se midió experimentalmente, como se mostró anteriormente en la figura 6.10.

En la figura 6.27 se grafica con círculos la velocidad promedio encontrada en el modelo de celda lateral, que denominamos gravitoconvectiva. En la misma figura, con cuadrados, se grafica la velocidad promedio encontrada en el modelo de celda horizontal, al cual llamamos electroconvectiva. Este gráfico muestra las velocidades promedio adimensionalizadas función de la viscosidad bajo condiciones galvanostáticas. Estos promedios se calcularon en las regiones cerca del cátodo o del frente del depósito, donde se observaba el movimiento del fluido. El promedio de la velocidad en el modelo gravitoconvectivo decrece con la viscosidad, como era de esperarse, y de acuerdo a lo observado experimentalmente en [36]. El promedio de la veloci-

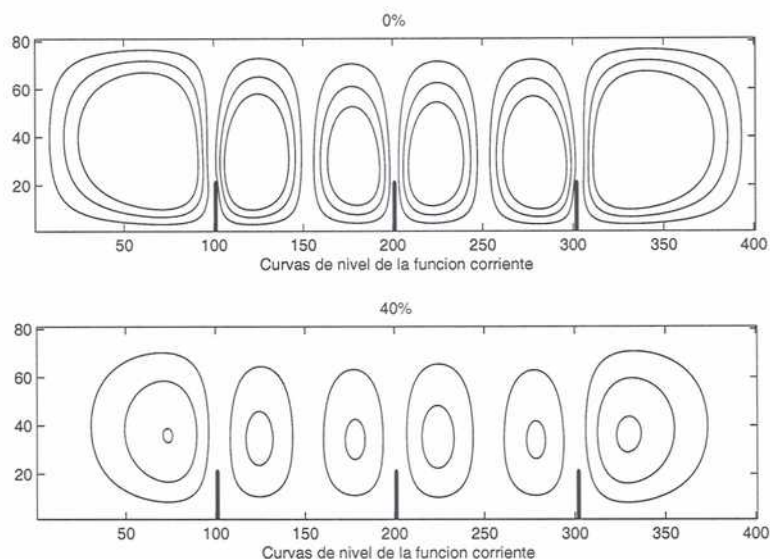


Figura 6.24: Gráfico de las curvas de nivel para la función corriente, para 0 % y 40 % de glicerina agregada.

dad en el modelo electroconvectivo crece con la viscosidad, debido a que un incremento en la viscosidad, bajo condiciones galvanostáticas, produce un incremento en el voltaje. En resumen, los resultados numéricos muestran que cuando se incrementa la viscosidad, las velocidades en el modelo horizontal, electroconvectivo, son mayores a las del modelo lateral, gravitoconvectivo. Contrariamente, cuando la viscosidad decrece, las velocidades en el modelo lateral son mayores que en el horizontal.

6.4. Conclusiones

Se ha presentado un modelo computacional de la deposición electroquímica en presencia de migración, difusión y convección. Esto debe ser combinado con un modelo de agregación que esté acoplado a los distintos modos de transporte. Desafortunadamente, dicho modelo aun no ha sido desarrollado. En su ausencia se asume que el frente del depósito es uniforme y avanza con una velocidad igual a la de los aniones quedando detrás del frente convectivo a una distancia fija pequeña. Las transiciones de morfología pueden ocurrir sólo cuando los frentes colisionan con el frente del depósito. Por lo tanto, este modelo puede predecir dónde ocurrirá tal evento, no así la

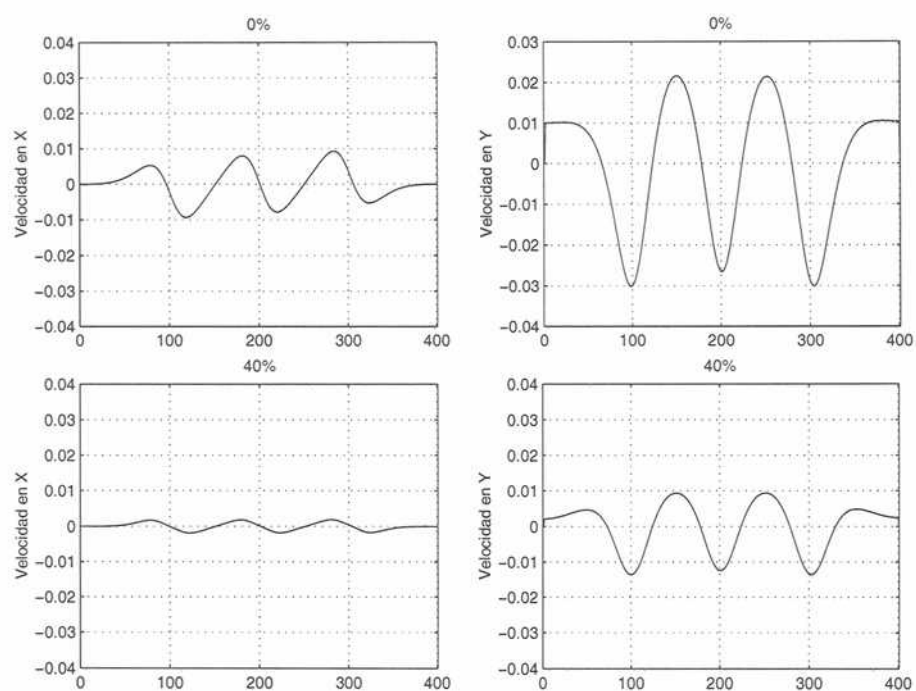


Figura 6.25: Gráfico de las velocidades para las direcciones X e Y, para distintos porcentajes de glicerina agregada.

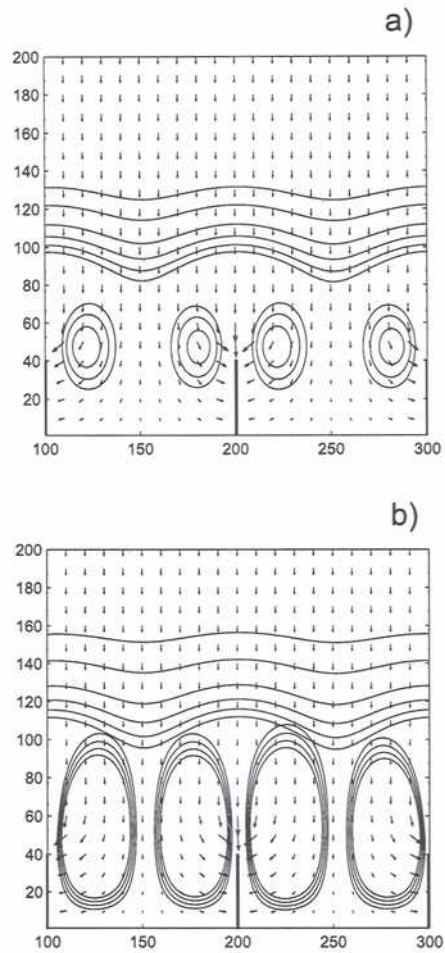


Figura 6.26: Simulaciones del modelo horizontal en una región cerca del cátodo, para los primeros instantes. a) 0 % y b) 40 % de glicerina agregada. Se grafican las curvas de nivel de la función corriente, las curvas de nivel de la concentración de cationes y el campo eléctrico.

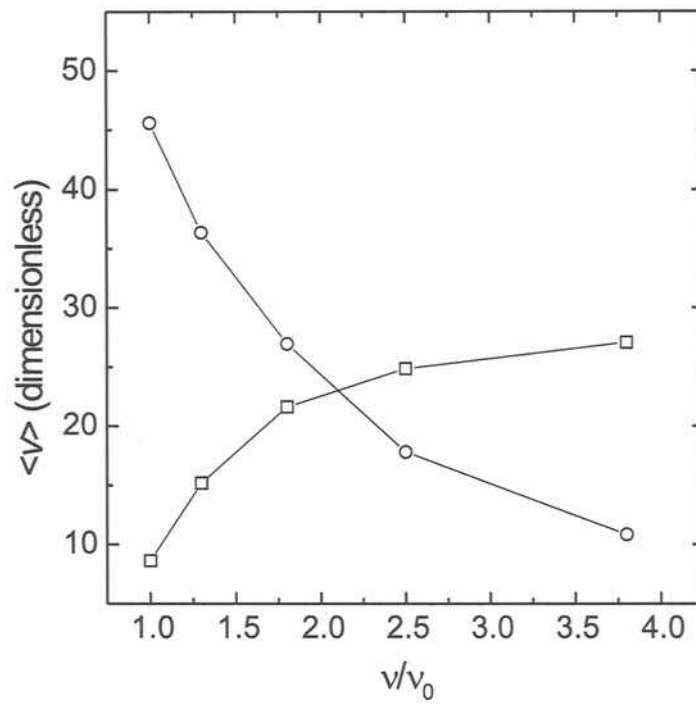


Figura 6.27: Velocidad promedio adimensionalizada correspondiente a los modelos gravitoconvectivo (círculos) y electroconvectivo (cuadrados) como función de la viscosidad.

morfología resultante.

Las aproximaciones geométricas hechas son una simplificación de la realidad. La reducción del problema tridimensional a dos dimensiones hace que éste sea tratable computacionalmente. Aun en dos dimensiones, debido a restricciones numéricas, no se ha podido simular el comportamiento del sistema para el número adimensional de Poisson equivalente al experimento físico.

Sin embargo, a pesar de las simplificaciones hechas, las simulaciones realizadas concuerdan esencialmente con el fenómeno físico tratado, como lo ilustran los gráficos de concentración de cationes, potencial eléctrico y función corriente.

Una de las principales contribuciones de este trabajo es mostrar que con la ayuda de un modelo computacional implementado en una máquina paralela, a través de técnicas de descomposición de dominios, es posible trabajar con mallas más finas y así poder utilizar valores de números adimensionales más grandes aproximándose de esta forma a configuraciones físicas más reales como se ha mostrado.

En particular, la distribución del campo de velocidades del fluido cerca del frente del depósito es un indicativo del modo de transporte predominante en la celda electrolítica. Siendo la convección uno de los modos de transporte más importantes para las celdas electrolíticas simuladas, éste puede estar originado por el campo gravitatorio, el campo eléctrico o ambos. Se mostró que es posible modelar ambos fenómenos y además identificar si alguno prevalece sobre el otro. Cuando se hace variar la viscosidad del electrolito, es posible observar una transición entre lo que denominamos electroconvección, debida al campo eléctrico, y gravitoconvección, debida al campo gravitatorio. Al incrementar la viscosidad del electrolito la gravitoconvección disminuye, mientras la electroconvección se hace relativamente más fuerte. Bajo condiciones galvanostáticas, al aumentar la viscosidad, el campo eléctrico y la fuerza eléctrica crecen, originando un aumento de la electroconvección con la viscosidad. El modelo teórico predice que un incremento en la viscosidad produce una disminución en la difusión y la convección, como lo indican las variaciones en los números de Peclet y Reynolds. El número de migración es invariante en las condiciones presentes, debido a que el campo eléctrico se incrementa para mantener la corriente constante. El incremento en el campo eléctrico hace que se incremente el número de Grashof eléctrico. Por otro lado, el número de Grashof gravitatorio permanece constante debido al hecho que al mantener constante la corriente los gradientes de concentraciones no varían, y por tanto las fuerzas de empuje tampoco varían. Por lo tanto, al aumentar la viscosidad bajo condiciones galvanostáticas, produce el decre-

mento de la razón entre G_g y G_e . Las simulaciones muestran que cuando la viscosidad aumenta, las velocidades en el modelo horizontal son mayores que en el modelo lateral; cuando la viscosidad decrece la situación resulta al inverso. Esto último está resumido en la figura 6.27, donde puede observarse una transición alrededor de $\nu = 2\nu_0$, de acuerdo con los resultados experimentales encontrados en [36]. Se ha demostrado que en la hidrodinámica físicoquímica que involucra iones, bajo condiciones galvanostáticas, incrementar la viscosidad lleva a reducir la gravitoconvección e incrementar la electroconvección. Los modelos presentados simulan los casos límites gravitoconvectivos y electroconvectivos dominantes respectivamente. El modelo horizontal describe en forma adecuada aquellos experimentos presentados en [36] donde se agregó un porcentaje importante de glicerina al electrolito, logrando un régimen electroconvectivo dominante. Mientras el modelo lateral describe en forma correcta los experimentos realizados sin agregado de glicerina, donde la gravitoconvección es dominante. Por tanto, el modelo teórico-computacional presentado es capaz de predecir los fenómenos más importantes del flujo electrohdrodinámico, en celdas electrolíticas delgadas, incluida la transición entre regímenes gravitoconvectivos y electroconvectivos dominantes.

Capítulo 7

Conclusiones finales

Se han presentado estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas. En particular se analizaron los modos de transporte iónico por: difusión, migración y convección y su influencia sobre la formación de los patrones de crecimiento en depósitos metálicos. El estudio experimental se realizó principalmente por observación video-microscópica, empleando análisis de imágenes combinada con distintas técnicas de contraste diferencial tales como Schlieren e interferometría y el uso de partículas trazadoras microscópicas, para revelar los gradientes de concentración y los movimientos convectivos. Los experimentos se realizaron a voltaje y a corriente constante en celdas planas de pequeño espesor. Se emplearon diversas condiciones experimentales tratando de establecer separadamente la influencia de los modos de transporte más importantes, en particular, la convección causada por gradientes de densidad (gravitoconvección) y la causada por el campo eléctrico (electroconvección). Las mismas consistieron en variaciones de concentración del electrolito y de la corriente aplicada y fundamentalmente, distintas posiciones de la celda en relación a la gravedad (celdas en posición horizontal y celdas en posición vertical). Para analizar la interrelación entre los gradientes de concentración y los frentes convectivos se midió la trayectoria de los respectivos frentes en forma simultánea utilizando el método de Schlieren y seguimiento de partículas bajo microscopio. Las observaciones revelaron que ambos frentes crecen con idéntica ley y que ambos poseen una transición coincidente: crecen inicialmente a una velocidad proporcional a $t^{4/5}$, y luego decrecen a una velocidad proporcional a $t^{1/2}$. En el cátodo se origina un régimen adicional, donde los frentes se ven sujetos al crecimiento del depósito, cuya velocidad es proporcional a t . Luego de la aparición de ramas, el depósito alcanza el frente

de concentración, manteniéndose a una distancia constante. Esta distancia varía según la concentración del electrolito, a mayor concentración, mayor distancia relativa al frente. Esta zona con defecto de iones que se mueve frente al depósito en crecimiento, genera fuerzas de empuje que originan el rollo gravitoconvectivo. Cuanto mayor la concentración del electrolito, mayor las fuerzas de empuje generadas, y es así como la perturbación frente a las ramas en crecimiento es más extensa en los casos de mayor concentración. Estas leyes de propagación coinciden con lo que se esperaría de una onda de gravedad en fluidos inmiscibles.

A los efectos de disminuir el peso de la gravitoconvección en relación a la electroconvección se realizaron experiencias con la celda en la posición vertical en situación estable (cátodo arriba y ánodo abajo). Las mediciones revelaron que en ausencia de crecimiento la convección está suprimida, pero apenas comienza el mismo se produce una fuerte convección local en las puntas de las dendritas debido a los campos eléctrico y gravitatorio, ambos compiten estableciéndose un régimen de crecimiento que se ha denominado cuasi estable, en el que si alguna rama se dispara inmediatamente es alcanzada por sus vecinas. Los resultados muestran que un crecimiento en celda vertical estable presenta un frente homogéneo en lugar de un frente con ramas jerarquizadas como sucede en una experiencia en celda horizontal. Se observó que el avance del frente de concentraciones catódico crece a una velocidad proporcional a $t^{0.7}$.

En el caso de una celda vertical en régimen inestable (cátodo debajo del ánodo) las mediciones experimentales revelan la existencia de fuertes corrientes de gravedad en forma de plumas ascendentes y descendentes que invaden toda la celda e inhiben fuertemente el crecimiento del depósito. En la celda electrolítica orientada en forma vertical, los efectos gravitoconvectivos se encuentran atenuados. Esto permitió observar los efectos electroconvectivos en forma aislada de los efectos gravitoconvectivos sobre la morfología del depósito.

El estudio teórico y la simulación numérica consistieron en la presentación de un modelo macroscópico general considerando todos los modos de transporte mencionados: las ecuaciones de Nernst-Planck para el transporte iónico, la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico y las ecuaciones de Navier-Stokes para el fluido, y la solución numérica del mismo a través de métodos determinísticos en computadoras secuenciales y en paralelo. Se presentó un análisis dimensional que demuestra que los números adimensionales de Grashof eléctrico y de gravedad son relevantes en el estudio del modo de transporte: electroconvectivo dominante o gravitoconvectivo dominante, respectivamente. Se presentaron dos modelos numéricos: modelo horizontal y

modelo vertical, que describen regímenes electroconvectivo o gravitoconvectivo dominantes, respectivamente. Las aproximaciones geométricas hechas son una simplificación de la realidad. La reducción del problema tridimensional a dos dimensiones hace que éste sea tratable computacionalmente. Sin embargo, a pesar de las simplificaciones hechas, las simulaciones realizadas concuerdan esencialmente con el fenómeno físico tratado.

Al variar la viscosidad, los modelos teóricos predicen una transición entre el régimen electroconvectivo dominante y el gravitoconvectivo dominante a aproximadamente dos veces el valor de la viscosidad del agua. En mediciones experimentales, este valor es de 1.5. En general las predicciones teóricas de perfiles de concentración, potencial eléctrico y patrones de velocidad concuerdan con resultados experimentales típicos.

La ayuda de un modelo computacional implementado en una máquina paralela, a través de técnicas de descomposición de dominios, ha hecho posible trabajar con mallas más finas y así poder utilizar valores de números adimensionales más grandes aproximándose de esta forma a configuraciones físicas más reales. Por lo tanto, el modelo teórico-computacional presentado es capaz de predecir los fenómenos más relevantes del flujo electrohidrodinámico en celdas electrolíticas delgadas, incluida la transición entre regímenes gravitoconvectivos y electroconvectivos dominantes.

Apéndice A

Aspectos numéricos y de implementación

A.0.1. Tratamiento Numérico

Se presentará a continuación el detalle del tratamiento numérico empleado en la discretización de los modelos presentados en el capítulo 3. En particular se detalla el modelo horizontal presentado en la sección 3.3.1. El tratamiento del modelo lateral es análogo, considerando las coordenadas $y-z$ (del modelo tridimensional) como las coordenadas $x-y$ y agregando un término más a la ecuación de Navier-Stokes debida al forzante gravitatorio. El sistema de ecuaciones escrito en forma diferencial resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} (uC) - \frac{\partial}{\partial y} (vC) \quad (A.1)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(A \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(A \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} (uA) - \frac{\partial}{\partial y} (vA) \quad (A.2)$$

$$\nabla^2 \phi = -Po_C C + Po_A A \quad (A.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} = \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega + \\ Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} \end{aligned} \quad (A.4)$$

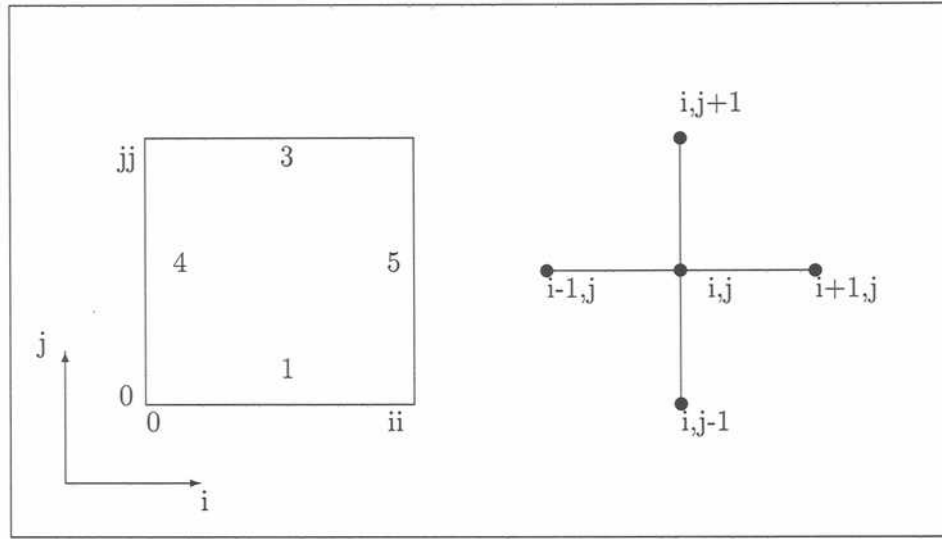


Figura A.1: Esquema de la celda utilizada en los modelos bidimensionales y de la nomenclatura de los campos en los nodos de la misma.

$$\omega = - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (\text{A.6})$$

$$v = - \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{A.7})$$

En la Fig.A.1 se puede observar la malla bidimensional que se utilizó en los diferentes cálculos. La misma es una celda rectangular de $ii+1$ nodos en el eje i por $jj+1$ nodos en el eje j , con bordes denominados 1,3,4,5. El borde 2 se usará para la frontera solución-agregación dentro de la celda. A la derecha de la celda está el diagrama de la discretización espacial utilizada, que sirve de referencia para todos los algoritmos de cálculo que se desarrollan de ahora en adelante.

Analizando cada uno de los términos para la ecuación A.1 del sistema de ecuaciones presentado se puede escribir la siguiente discretización:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \simeq \frac{\left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{i+1/2,j} - \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{i-1/2,j}}{h} \quad (\text{A.8})$$

donde el segundo término de (A.8) se puede escribir como:

$$C_{i+1/2,j} \cdot \left(\frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}}{h^2} \right) - C_{i-1/2,j} \cdot \left(\frac{\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}}{h^2} \right) \quad (\text{A.9})$$

De la misma forma se discretiza el término con derivadas en la variable y :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) &\simeq \frac{\left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_{i,j+1/2} - \left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_{i,j-1/2}}{h} \\ &= C_{i,j+1/2} \cdot \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}}{h^2} \right) - C_{i,j-1/2} \cdot \left(\frac{\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}}{h^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Por último, para los términos que contienen las velocidades del fluido se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} (uC) &\simeq \frac{(uC)_{i+1,j} - (uC)_{i-1,j}}{2h} \\ &= \frac{u_{i+1,j} C_{i+1,j}}{2h} - \frac{u_{i-1,j} C_{i-1,j}}{2h} \\ u_{i+1,j} &= \frac{\psi_{i+1,j+1} - \psi_{i+1,j-1}}{2h} \\ u_{i-1,j} &= \frac{\psi_{i-1,j+1} - \psi_{i-1,j-1}}{2h} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} (vC) &\simeq \frac{(vC)_{i,j+1} - (vC)_{i,j-1}}{2h} \\ &= \frac{v_{i,j+1} C_{i,j+1}}{2h} - \frac{v_{i,j-1} C_{i,j-1}}{2h} \\ v_{i,j+1} &= -\frac{\psi_{i+1,j+1} - \psi_{i-1,j+1}}{2h} \\ v_{i,j-1} &= -\frac{\psi_{i+1,j-1} - \psi_{i-1,j-1}}{2h} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Reagrupando todos los términos finalmente se obtiene para el caso de cationes:

$$C_{i,j}^{n+1,k+1} = p_1 \cdot C_{i+1,j}^{n+1,k} + p_2 \cdot C_{i,j+1}^{n+1,k} + p_3 \cdot C_{i-1,j}^{n+1,k} + p_4 \cdot C_{i,j-1}^{n+1,k} + \frac{C_{i,j}^n}{\delta_C} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned}
p_1 &= (rsc + \frac{rmc}{2}\phi_1 - \frac{qt}{2}u_{i+1,j})/\delta_C \\
p_2 &= (rsc + \frac{rmc}{2}\phi_3 - \frac{qt}{2}v_{i,j+1})/\delta_C \\
p_3 &= (rsc - \frac{rmc}{2}\phi_2 + \frac{qt}{2}u_{i-1,j})/\delta_C \\
p_4 &= (rsc - \frac{rmc}{2}\phi_4 + \frac{qt}{2}v_{i,j-1})/\delta_C \\
\delta_C &= 1 + 4 \cdot rsc - \frac{rmc}{2}\phi_1 + \frac{rmc}{2}\phi_2 - \frac{rmc}{2}\phi_3 + \frac{rmc}{2}\phi_4 \\
rmc &= \frac{M_C k}{h^2} \\
rsc &= \frac{k}{Pe_C h^2} \\
qt &= \frac{k}{h}
\end{aligned}$$

En forma análoga se tiene para el caso de aniones:

$$A_{i,j}^{n+1,k+1} = p_1 \cdot A_{i+1,j}^{n+1,k} + p_2 \cdot A_{i,j+1}^{n+1,k} + p_3 \cdot A_{i-1,j}^{n+1,k} + p_4 \cdot A_{i,j-1}^{n+1,k} + \frac{A_{i,j}^n}{\delta_A} \quad (A.14)$$

$$\begin{aligned}
p_1 &= (rsa - \frac{rma}{2}\phi_1 - \frac{qt}{2}u_{i+1,j})/\delta_A \\
p_2 &= (rsa - \frac{rma}{2}\phi_3 - \frac{qt}{2}v_{i,j+1})/\delta_A \\
p_3 &= (rsa + \frac{rma}{2}\phi_2 + \frac{qt}{2}u_{i-1,j})/\delta_A \\
p_4 &= (rsa + \frac{rma}{2}\phi_4 + \frac{qt}{2}v_{i,j-1})/\delta_A \\
\delta_A &= 1 + 4 \cdot rsa + \frac{rma}{2}\phi_1 - \frac{rma}{2}\phi_2 + \frac{rma}{2}\phi_3 - \frac{rma}{2}\phi_4 \\
rma &= \frac{M_A k}{h^2} \\
rsa &= \frac{k}{Pe_A h^2} \\
qt &= \frac{k}{h}
\end{aligned}$$

(A.15)

Para la ecuación de Poisson A.3, el resultado que se obtiene al discretizar por diferencias finitas es:

$$\phi_{i,j}^{k+1} = \frac{\phi_{i+1,j}^k + \phi_{i-1,j}^k + \phi_{i,j+1}^k + \phi_{i,j-1}^k - h^2 f_{i,j}}{2} \quad (\text{A.16})$$

$$f_{i,j} = -\frac{1}{Po_C} C_{i,j}^{n+1} + \frac{1}{Po_A} A_{i,j}^{n+1} \quad (\text{A.17})$$

Las ecuaciones de Navier-Stokes A.4 se discretizaron en forma descentrada (upstream-downstream):

$$\omega_{i,j}^{n+1,k+1} = p_1 \cdot \omega_{i+1,j}^{n+1,k} + p_2 \cdot \omega_{i,j+1}^{n+1,k} + p_3 \cdot \omega_{i-1,j}^{n+1,k} + p_4 \cdot \omega_{i,j-1}^{n+1,k} + \frac{\omega_{i,j}^n + Ge_C(k \cdot \beta) + Ge_A(k \cdot \alpha)}{\delta_\omega} \quad (\text{A.18})$$

Los coeficientes p_1, p_2, p_3, p_4 dependen de los signos de las velocidades $u = \frac{\partial}{\partial y}\psi$ y $v = -\frac{\partial}{\partial x}\psi$ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{si } u_{i,j} \geq 0 \text{ y } v_{i,j} \geq 0, & p_1 = p_2 = \frac{r}{\delta_\omega}, p_3 = \frac{r+q_x}{\delta_\omega}, p_4 = \frac{r+q_y}{\delta_\omega}. \\ \text{si } u_{i,j} < 0 \text{ y } v_{i,j} < 0, & p_1 = \frac{r+q_x}{\delta_\omega}, p_2 = \frac{r+q_y}{\delta_\omega}, p_3 = p_4 = \frac{r}{\delta_\omega}. \\ \text{si } u_{i,j} \geq 0 \text{ y } v_{i,j} < 0, & p_1 = p_4 = \frac{r}{\delta_\omega}, p_3 = \frac{r+q_x}{\delta_\omega}, p_2 = \frac{r+q_y}{\delta_\omega}. \\ \text{si } u_{i,j} < 0 \text{ y } v_{i,j} \geq 0, & p_1 = \frac{r+q_x}{\delta_\omega}, p_2 = p_3 = \frac{r}{\delta_\omega}, p_4 = \frac{r+q_y}{\delta_\omega}. \end{aligned}$$

Con las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} r &= \frac{k}{h^2 Re} \\ q_x &= \frac{k}{h} \cdot u_{i,j}^{n+1} \\ q_y &= \frac{k}{h} \cdot v_{i,j}^{n+1} \\ \delta_\omega &= 1 + q_x + q_y + 4 \cdot r \\ \alpha &= \frac{A_{i+1,j}^{n+1} - A_{i-1,j}^{n+1}}{2h} \cdot \frac{\phi_{i,j+1}^{n+1} - \phi_{i,j-1}^{n+1}}{2h} - \frac{A_{i,j+1}^{n+1} - A_{i,j-1}^{n+1}}{2h} \cdot \frac{\phi_{i+1,j}^{n+1} - \phi_{i-1,j}^{n+1}}{2h} \\ \beta &= \frac{C_{i,j+1}^{n+1} - C_{i,j-1}^{n+1}}{2h} \cdot \frac{\phi_{i+1,j}^{n+1} - \phi_{i-1,j}^{n+1}}{2h} - \frac{C_{i+1,j}^{n+1} - C_{i-1,j}^{n+1}}{2h} \cdot \frac{\phi_{i,j+1}^{n+1} - \phi_{i,j-1}^{n+1}}{2h} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

La función de corriente se calcula de la siguiente forma:

$$\psi_{i,j}^{k+1} = 0,25 \cdot \psi_{i,j-1}^k + 0,25 \cdot \psi_{i,j+1}^k + 0,25 \psi_{i+1,j}^k + 0,25 \psi_{i-1,j}^k + \frac{h^2}{4} \omega_{i,j}^k \quad (\text{A.20})$$

Para obtener la solución temporal correcta del sistema hay que definir condiciones iniciales adecuadas para C , A y ϕ , luego iterar las ecuaciones (A.13,

A.14, A.16, A.18) y aplicar el método de relajación SOR hasta que el residuo interno cumpla una condición de convergencia

$$res_{int} = \max_{i,j} [u_{i,j}^{n+1,k} - u_{i,j}^{n+1,k-1}] < 10^{-5} ; u = A, C, \phi \quad (A.21)$$

Una vez que el sistema converge en el ciclo interno hay que actualizar los campos, es decir, hacer

$$U_{i,j}^{n+1} = U_{i,j}^n \quad U = C, A \quad i, j \in [0..ii, 0..jj] \quad (A.22)$$

con lo cual se pasa a resolver el sistema algebraico interno en el paso siguiente de tiempo. Para obtener la solución estacionaria del sistema hay que considerar la convergencia del esquema temporal, con el residuo de convergencia

$$res_{con} = \max_{i,j} [u_{i,j}^{n+1,k} - u_{i,j}^{n,k}] < 10^{-7} ; u = A, C, \phi \quad (A.23)$$

Condiciones de borde:

El borde 1 es el cátodo, por lo tanto las condiciones de borde son derivada normal nula en C , flujo nulo en A , y la condición de Dirichlet en ϕ .

$$\phi(x, 0) = -\frac{k T}{z_C e \phi_0} \ln(z_C C(x, 0)) \quad (A.24)$$

$$\frac{\partial C}{\partial y}(x, 0) = 0 \quad (A.25)$$

$$j_{Ay}(x, 0) = -\frac{1}{Pe_A} \frac{\partial A(x, 0)}{\partial y} + M_A A(x, 0) \frac{\partial \phi(x, 0)}{\partial y} = 0 \quad (A.26)$$

Cuyas fórmulas de cálculo son:

$$\phi_{i,0} = -\frac{k T}{z_C e \phi_0} \ln(z_C C_{i,0}) \quad (A.27)$$

$$C_{i,0}^{n+1,k+1} = \frac{4C_{i,1}^{n+1,k} - C_{i,2}^{n+1,k}}{3} \quad (A.28)$$

$$A_{i,0}^{n+1,k+1} = \frac{k2(4A_{i,1}^{n+1,k} - A_{i,2}^{n+1,k})}{3k2 + k1} \quad (A.29)$$

$$k1 = M_A(-3\phi_{i,0} + 4\phi_{i,1} - \phi_{i,2}) \quad (A.30)$$

$$k2 = \frac{1}{Pe_A} \quad (A.31)$$

El borde 3 es el ánodo, por lo tanto tiene flujo normal nulo de aniones, concentración de cationes igual a la de aniones y una condición de Dirichlet sobre el potencial eléctrico.

$$\phi(x, 1) = 1 - \frac{k T}{z_C e \phi_0} \ln(z_C C(x, 1)) \quad (\text{A.32})$$

$$C(x, 1) = A(x, 1) \quad (\text{A.33})$$

$$j_{Ay}(x, 1) = -\frac{1}{Pe_A} \frac{\partial A(x, 1)}{\partial y} + M_A A(x, 1) \frac{\partial \phi(x, 1)}{\partial y} = 0 \quad (\text{A.34})$$

Con las fórmulas de cálculo

$$\phi_{i,jj} = 1 - \frac{k T}{z_C e \phi_0} \ln(z_C C_{i,jj}) \quad (\text{A.35})$$

$$C_{i,jj}^{n+1,k+1} = A_{i,jj}^{n+1,k} \quad (\text{A.36})$$

$$A_{i,jj}^{n+1,k+1} = \frac{k2(4A_{i,jj-1}^{n+1,k} - A_{i,jj-2}^{n+1,k})}{3k2 - k1} \quad (\text{A.37})$$

$$k1 = M_A(3\phi_{i,jj} - 4\phi_{i,jj-1} + \phi_{i,jj-2}) \quad (\text{A.38})$$

$$k2 = \frac{1}{Pe_A} \quad (\text{A.39})$$

Los bordes 4 y 5 tienen condiciones de derivada normal nula en C , A y ϕ para que influyan lo menos posible en el recinto. Las fórmulas de cálculo se pueden obtener a partir de la fórmula de cationes en el borde 1, reemplazando cationes por el campo que corresponda y la derivada en x por la derivada en y .

Cuando se simula la punta de crecimiento del depósito, se deben modificar las condiciones de contorno alrededor de la misma. Denominamos de tipo 2 a estas condiciones de borde para la frontera, en el interior de la celda. El método de cálculo sirve para cualquier geometría compleja además de la punta porque se basa en averiguar si el nodo en que se calculan los campos está a un nodo de distancia de algún borde. Si esto ocurre calcula el valor de los campos en el borde y luego los utiliza para el cálculo de los campos en ese nodo. Si el nodo no es vecino de un nodo de borde calcula con las fórmulas del interior del recinto (A.13-A.18).

El Algoritmo para las condiciones de la frontera 2 es:

$$k2 = \frac{1}{Pe_A}$$

$$\text{si } i+1, j \in \text{borde 2, } A_{i+1,j}^{n+1,k+1} = \frac{k2(4A_{i,j}^{n+1,k} - A_{i-1,j}^{n+1,k})}{3k2 - k1},$$

$$k1 = M_A(3\phi_{i+1,j} - 4\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}), \quad C_{i+1,j}^{n+1,k+1} = \frac{4C_{i,j}^{n+1,k} - C_{i-1,j}^{n+1,k}}{3},$$

$$\omega_{i+1,j}^{n+1,k} = -\frac{(2\psi_{i,j} + \psi_{i+1,j+1} + \psi_{i+1,j-1})}{h^2}.$$

$$\begin{aligned} \text{si } i-1, j \in \text{borde 2, } A_{i-1,j}^{n+1,k+1} &= \frac{k2(4A_{i,j}^{n+1,k} - A_{i+1,j}^{n+1,k})}{3k2+k1}, \\ k1 &= M_A(-3\phi_{i-1,j} + 4\phi_{i,j} - \phi_{i+1,j}), \quad C_{i-1,j}^{n+1,k+1} = \frac{4C_{i,j}^{n+1,k} - C_{i+1,j}^{n+1,k}}{3}, \\ \omega_{i-1,j}^{n+1,k} &= -\frac{(2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j+1} + \psi_{i-1,j-1})}{h^2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{si } i, j-1 \in \text{borde 2, } A_{i,j-1}^{n+1,k+1} &= \frac{k2(4A_{i,j}^{n+1,k} - A_{i,j+1}^{n+1,k})}{3k2+k1}, \\ k1 &= M_A(-3\phi_{i,j-1} + 4\phi_{i,j} - \phi_{i,j+1}), \quad C_{i,j-1}^{n+1,k+1} = \frac{4C_{i,j}^{n+1,k} - C_{i,j+1}^{n+1,k}}{3}, \\ \omega_{i,j-1}^{n+1,k} &= -\frac{(2\psi_{i,j} + \psi_{i+1,j-1} + \psi_{i-1,j-1})}{h^2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{si } i, j+1 \in \text{borde 2, } A_{i,j+1}^{n+1,k+1} &= \frac{k2(4A_{i,j}^{n+1,k} - A_{i,j-1}^{n+1,k})}{3k2-k1}, \\ k1 &= M_A(3\phi_{i,j+1} - 4\phi_{i,j} + \phi_{i,j-1}), \quad C_{i,j+1}^{n+1,k+1} = \frac{4C_{i,j}^{n+1,k} - C_{i,j-1}^{n+1,k}}{3}, \\ \omega_{i,j+1}^{n+1,k} &= -\frac{(2\psi_{i,j} + \psi_{i+1,j+1} + \psi_{i-1,j+1})}{h^2}. \end{aligned}$$

Finalmente se aplican las fórmulas (A.13-A.20). Por lo tanto si el nodo en el cual se están calculando los campos es vecino al borde 2, se actualizan los valores de los campos en los nodos del borde 2 que necesita para calcular.

A.1. Esquemas de resolución de los algoritmos secuenciales y paralelos

De acuerdo a los resultados de la sección anterior se implementó una simulación numérica en forma secuencial. Una visión simplificada del algoritmo secuencial se reduce a la ejecución de los siguientes pasos:

1. Inicialización de los arreglos con las condiciones iniciales.
2. **Mientras** no se alcance el estado estacionario ó la cantidad de pasos de tiempo especificados por el usuario.
 - 2.1. **Mientras** no se alcance la convergencia en un paso de tiempo.
 - 2.1.1. Calcular la nueva aproximación.
 - 2.1.2. Actualizar el residuo que mide la convergencia.

Posteriormente se planteó la necesidad de implementar un esquema de resolución paralelo, de acuerdo a lo que se menciona en el capítulo 6 de este

trabajo. A continuación se presenta la estrategia de paralelización utilizada.

A.1.1. El problema de la paralelización

En esta sección se describe una metodología presentada por [37] para el proceso de diseño de una solución paralela a un problema computacional, que será luego utilizada para el problema de electrodeposición. La metodología se caracteriza por enfocarse inicialmente en aquellos problemas que son independientes de la computadora paralela disponible, demorando hasta las últimas etapas del proceso de diseño los detalles de implementación específicos del sistema utilizado.

La metodología está compuesta por cuatro etapas:

1. *Partición*: Las tareas de cálculo que han de realizarse son divididas en otras de menor tamaño. Se evita considerar cuestiones prácticas como la cantidad de procesadores disponibles, focalizando la atención en reconocer oportunidades de ejecución paralela.
2. *Comunicación*: Se determinan las comunicaciones requeridas para poder llevar a cabo las tareas, y se definen estructuras de comunicación y algoritmos para ejecutarlas.
3. *Agglomeración*: Las tareas y estructuras de comunicación definidas en las dos etapas anteriores son evaluadas en relación a los requerimientos de performance y los costos de implementación. Si es necesario, pueden agruparse tareas en unidades mayores para mejorar la performance o reducir los costos de desarrollo.
4. *Asignación (mapping)*: Cada tarea es asignada a un procesador intentando satisfacer los objetivos contrapuestos de maximizar la utilización de los procesadores y de minimizar los costos de comunicación.¹

En las dos primeras etapas, la atención se concentra en descubrir algoritmos que permitan que la aplicación brinde el mayor grado posible de concurrencia y escalabilidad. Mientras que en las dos restantes, se traslada el énfasis al trabajo local correspondiente a cada procesador desde el punto de vista de la performance.

¹El *mapping* se puede realizar en forma estática o dinámica (por medio de algoritmos de balanceo de carga).

Partición

La obtención de las tareas a realizar por cada uno de los procesadores de la máquina paralela, cualquiera sea su arquitectura, requiere la división del problema en otros que les serán encomendados. Existen principalmente dos estrategias para llevar a cabo el particionamiento del trabajo:

1. *Paralelismo de datos*: En el enfoque de descomposición de datos, primero buscamos descomponer los datos asociados al problema. Si es posible, dividimos los datos en pequeñas partes de aproximadamente igual tamaño. Luego, particionamos el trabajo computacional a realizar, asociando cada operación a los datos sobre los que opera. La partición genera una cantidad de tareas, que comprenden un conjunto de datos y otro de operaciones sobre los datos. Las operaciones pueden requerir datos de diversas tareas, introduciendo una comunicación para mover los datos entre ellas.

El esquema de *descomposición de dominios* se encuentra dentro del primer enfoque y busca descomponer los datos asociados al problema en partes más pequeñas de aproximadamente el mismo tamaño (para de este modo balancear la carga asociada a cada uno de los procesadores²).

2. *Paralelismo de control*: La descomposición funcional representa una visión diferente sobre la resolución del problema. Inicialmente se enfoca en el trabajo computacional y luego en los datos que deben ser manipulados en las operaciones. Si se tiene éxito al dividir la computación en tareas disjuntas, se puede proceder a examinar los requerimientos de datos; que pueden ser disjuntos, lo que finaliza el trabajo de particionamiento; o pueden tener superposiciones, por lo que se necesitará comunicación para evitar la replicación de los datos (esta es una señal de que quizás sea necesario utilizar un enfoque de descomposición de datos).

Ambos criterios no son incompatibles sino que corresponden a puntos de vista complementarios y que pueden ser llevados a la práctica en algoritmos que los combinen.

² Asumiendo un ambiente de procesadores homogéneo.

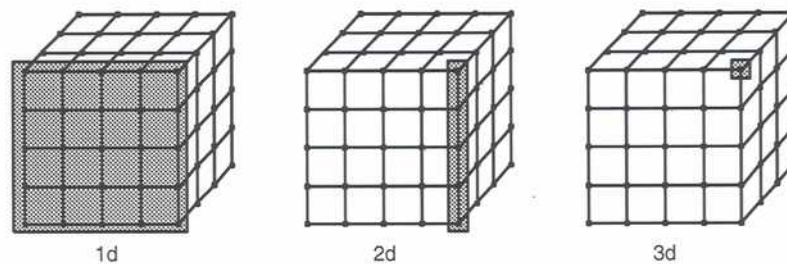


Figura A.2: La figura ilustra la descomposición en dominios de un problema que utiliza una grilla tridimensional. Sobre cada punto de la grilla se realizan cálculos en forma repetida. En las primeras etapas del diseño favorecemos la descomposición más agresiva posible, que en este caso consiste en asignar a cada punto de la grilla una tarea. Cada tarea debe mantener los valores asociados con ese punto de la grilla y es responsable de los cálculos requeridos para modificarlos.

Comunicación

Como se ha dicho en la sección anterior, aunque se busca que las tareas generadas en la etapa de partición se ejecuten en forma concurrente, en general no lo harán de modo independiente. Las tareas de computación a realizar requerirán datos asociados con otras tareas. Por lo tanto, los datos deberán ser transferidos entre las tareas para permitir que la computación prosiga. El flujo de dicha información se especifica en esta fase de diseño, la de *comunicación*.

Para identificar las necesidades comunicacionales de la partición se deben buscar pares de tareas en los que una de ellas, el *consumidor*, requiera información de la otra, el *productor*. Para cada una de estas relaciones serán definidos los mensajes necesarios para llevar a cabo el intercambio.

Los patrones que generalmente caracterizan los requerimientos de comunicación de un problema son categorizados en [37] de acuerdo a cuatro categorías independientes. Los formas de comunicación serán entonces: local/global, estructurada/no estructurada, estática/dinámica, y sincrónica/asincrónica.

- En la comunicación local, cada tarea se comunica con un grupo reducido de otras tareas (o “vecinos”); en contraste, una comunicación global requiere que cada tarea se comunique con muchas otras.

- En la comunicación estructurada, una tarea y sus vecinos forman una estructura regular, como un árbol o grilla; mientras que las redes de comunicación no estructuradas pueden formar grafos arbitrarios.³

- En la comunicación estática, la identidad de las parejas de comunicación no cambia a lo largo del tiempo; cuando en el caso de la comunicación dinámica, las estructuras pueden ser determinadas por datos calculados en tiempo de ejecución y pueden ser altamente variables.

- En la comunicación sincrónica, los productores y consumidores se ejecutan en forma coordinada, con parejas de productores/consumidores cooperando en operaciones de transferencia de datos; en contraste, la comunicación asincrónica puede requerir que un consumidor obtenga datos sin cooperación del productor.

Aglomeración

En las primeras dos etapas del proceso de diseño, se realizó la división de las tareas computacionales a realizar (*partición*) y se introdujo la comunicación para proveer los datos requeridos por cada tarea. El algoritmo resultante es aún abstracto en tanto que no se ha perfeccionado para alcanzar una ejecución eficiente en una computadora particular.

En esta tercera etapa, *aglomeración*, pasamos de lo abstracto a lo concreto. Reevaluamos decisiones tomadas en los pasos anteriores con una visión dedicada a obtener un algoritmo que ejecute en forma eficiente en una computadora paralela específica.⁴

Existen tres objetivos en conflicto entre sí que guían nuestras decisiones correspondientes a la aglomeración:

1. Reducir los costos de comunicación incrementando computación y la granularidad de la comunicación. Aunque en la etapa de partición nuestro enfoque haya sido alcanzar la mayor cantidad de tareas posibles, el costo de comunicación requerido para que cada una de estas tareas se pueda ejecutar suele producir un importante impacto en la performance de un algoritmo paralelo. Por lo tanto, es necesario en

³La comunicación no estructurada complica las tareas de aglomeración y asignación. En particular, algoritmos sofisticados pueden ser requeridos para determinar una estrategia de aglomeración que a la vez cree tareas de aproximadamente igual tamaño, y minimice los requerimientos de comunicación al generar el menor número de ejes vinculando tareas.

⁴El número de tareas resultantes de la etapa de aglomeración, aunque reducido, puede aún ser mayor que el número de procesadores. En este caso, nuestro diseño sigue siendo en cierta medida abstracto, ya que la asignación de las tareas a los procesadores no se ha resuelto.

este momento del diseño, determinar la agrupación de tareas de modo tal que se minimice el costo comunicacional del algoritmo, ya sea por medio de la reducción en la cantidad de mensajes enviados o en el tamaño de los mismos.

2. Retener flexibilidad con respecto a la escalabilidad y decisiones de asignación. Es posible que al aglomerar tareas se limite innecesariamente la escalabilidad de un algoritmo, y que luego al portar el programa a una computadora paralela mayor la performance se vea afectada. Es por eso que es necesario preservar un balance entre la cantidad de tareas para ajustar empíricamente el algoritmo al asignar las tareas en una computadora específica.
3. Reducir los costos de ingeniería de software. Hasta ahora se ha asumido que la elección de una estrategia de aglomeración se determina únicamente por el objetivo de mejorar la eficiencia y flexibilidad de un algoritmo paralelo. Una preocupación adicional, que puede ser particularmente importante al paralelizar código secuencial existente, es el costo de desarrollo asociado con las diferentes estrategias de partición. Desde esta perspectiva, las estrategias más interesantes pueden ser aquellas que eviten cambios de código extensos.

Asignación (mapping)

En la cuarta y última etapa del proceso de diseño de un algoritmo paralelo, debemos especificar dónde debe ejecutar cada tarea. Nuestro objetivo al desarrollar un algoritmo de asignación es normalmente minimizar el tiempo total de ejecución⁵, y usamos dos estrategias para alcanzarlo:

1. Ubicamos las tareas que pueden ser ejecutadas en forma concurrente en diferentes procesadores.
2. Ubicamos las tareas que se comunican en forma frecuente en el mismo procesador, para aumentar la localidad.

En muchos algoritmos desarrollados usando técnicas de descomposición de dominios aparecen un número fijo de tareas de igual tamaño y comunicación local y global estructurada. En dichos casos, una asignación eficiente es simple, se debe asignar cada tarea de modo de minimizar la comunicación

⁵Es necesario destacar que en nuestro caso el problema de asignación es NP-hard.

entre procesos, y también podemos aglomerar las tareas asignadas al mismo procesador, si no se lo ha hecho anteriormente.

Además, en muchos casos es necesario utilizar técnicas de balanceo de la carga de modo de asignar las tareas, tanto al comenzar la ejecución del algoritmo paralelo como durante su ejecución, a cada procesador en la forma más pareja posible para así maximizar la performance global del algoritmo (al utilizar el mayor rendimiento de cada procesador disponible).

A.1.2. Diseño del algoritmo paralelo

Para realizar la implementación de la simulación numérica del proceso físico en una máquina paralela se utilizó la metodología descrita en la sección anterior. En la primera etapa, de *partición* del problema, nos inclinamos por utilizar la estrategia de *paralelismo de datos*, para descomponer el problema en subdominios. En cada subdominio habrá cinco funciones incógnita definidas sobre los nodos de su correspondiente malla uniforme.

En el problema secuencial, la aproximación por diferencias finitas del problema diferencial sobre una malla uniforme, resulta en un sistema algebraico de $5mn$ incógnitas que se resuelve en forma iterativa. Por lo tanto, en cada iteración (paso 2.1.1 del algoritmo secuencial) se realizan $5mn$ tareas. Una tarea adicional corresponde al paso 2.1.2 del algoritmo secuencial, donde se debe calcular el residuo que mide la convergencia de la nueva solución.

En la segunda etapa, determinamos los requerimientos de comunicación de cada una de las tareas. Para calcular la nueva solución en cada nodo por diferencias finitas se requieren los valores de la solución previa en los nodos adyacentes, como se indica en la Fig. A.3.

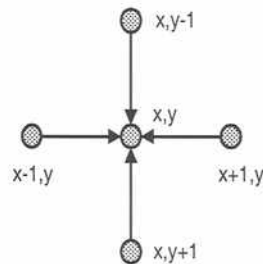


Figura A.3: Los valores en nodos adyacentes a x, y son requeridos para poder calcular el nuevo valor de la solución.

Además, como el sistema de ecuaciones liga las distintas funciones incógni-

ta entre sí, también será necesario que los datos correspondientes a las mismas posiciones de una arreglo sean accesibles en otra. En el diagrama de la Fig. A.4 se muestran las dependencias entre las distintas funciones para su resolución.

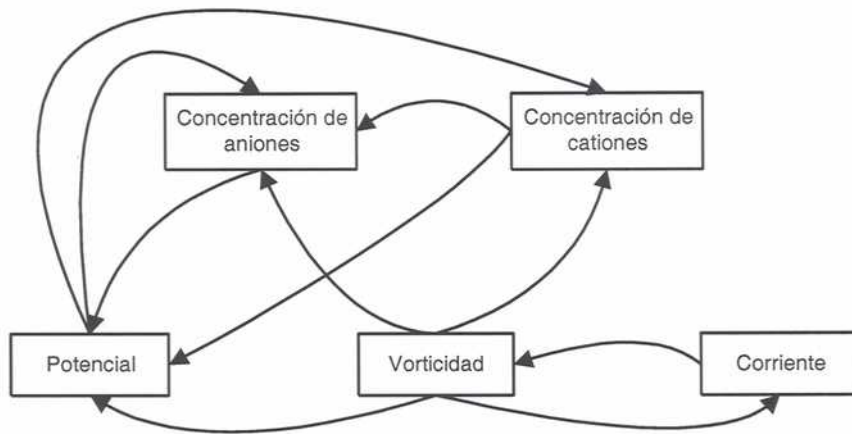


Figura A.4: Dependencias entre las funciones incógnita que componen el problema para obtener la nueva solución en la iteración siguiente.

Podemos describir el tipo de comunicación requerido para realizar las tareas de cálculo en cada paso del algoritmo de acuerdo con las categorías presentadas en la sección A.1.1 - *Diseño de algoritmos paralelos - Comunicación*. La comunicación es:

1. *local* ya que para realizar una de las tareas sólo es necesario acceder a las tareas adyacentes⁶,
2. *estructurada* porque las tareas de nuestra partición corresponden a arreglos bidimensionales (cuya estructura es regular),
3. *estática* porque durante la ejecución del algoritmo no variarán las dependencias de una tarea, y
4. *sincrónica* dado que para realizar el siguiente paso de cálculo cada tarea requiere los datos del paso anterior de los procesadores adyacentes.

⁶Aunque en el caso de la tarea que actualiza el residuo de convergencia se requiere comunicación *global*, ya que este valor depende de la máxima diferencia entre dos iteraciones sucesivas de cada elemento de los arreglos.

Dado que hemos determinado el intercambio de información necesario para poder ejecutar las tareas, debemos ahora decidir como agruparlas para que, en el próximo y último paso del método de diseño, podamos realizar la asignación a los procesadores disponibles.

En un principio podemos descartar la opción de agrupar todas las tareas correspondientes a cada función incógnita en forma separada porque, contrariamente a nuestros objetivos para esta etapa, se restringen definitivamente las posibilidades de asignación y, por lo tanto, la flexibilidad del diseño, dado que tan sólo dispondremos en este caso de cinco grupos para asignar en la etapa final (es decir, se limita la posibilidad de agregar nuevos procesadores para mejorar la performance global). Además, aún cuando la cantidad de procesadores disponibles fuera inferior a cinco, las dependencias de cada función para poder evaluar cada una de las tareas, haría necesaria la transmisión (en cada iteración) de todos los datos de los arreglos hacia otro, con el consiguiente impacto en la performance global del programa.

El enfoque utilizado en nuestro trabajo consiste en agrupar las tareas correspondientes a una misma posición en los arreglos correspondientes a cada función del problema. De este modo, el grupo de tareas de la posición (i, j) estará compuesto por las tareas, en la misma posición, de las funciones de: potencial, concentración de aniones, concentración de cationes, corriente y vorticidad.

Por lo tanto, cumpliendo los primeros dos objetivos de la etapa de aglomeración, por un lado disponemos de un grupo de tareas que en caso de no ser asignadas a un mismo procesador harían necesario el intercambio de datos entre dichos procesadores para poder ser ejecutadas, con lo que reducimos los requerimientos de comunicación. Mientras que por otro, aunque nuestro objetivo será ubicar los grupos de tareas correspondientes a posiciones adyacentes en un mismo procesador, mantenemos flexibilidad para que en la etapa de asignación podamos decidir en qué forma, para que la mejor de un conjunto de estrategias nos brinde una mayor performance.

Finalmente, en la etapa de asignación debemos decidir en qué procesador se ejecutará cada grupo de tareas. Buscamos aprovechar el máximo rendimiento de los procesadores disponibles, y al mismo tiempo queremos mantener el mayor grado de localidad en los grupos de tareas, para evitar costos de comunicación entre los procesadores que limiten el *speedup* del sistema.

En el desarrollo de nuestro trabajo implementamos múltiples variantes de asignación que, en casi todos los casos, fueron combinadas para luego determinar cuál es la que permite obtener mejor performance en la resolución del problema. En las próximas secciones, luego de presentar una versión

A.1. ESQUEMAS DE RESOLUCIÓN DE LOS ALGORITMOS SECUENCIALES Y PARALELOS15

simplificada del algoritmo paralelo, estudiaremos cada una de las estrategias utilizadas.

Simulación numérica paralela

Los pasos afectados al realizar la paralelización del método son 1, 2.1.1 y 2.1.2. En el paso 1, la inicialización de los arreglos locales a cada procesador debe tener en cuenta el desplazamiento correspondiente a la ubicación global de su subarreglo para poder inicializarla con los valores correctos. En el 2.1.1, además, para poder llevar a cabo el cálculo en forma correcta en el arreglo global, se deben sincronizar los datos entre los distintos dominios asignados por medio de las regiones de intercambio de datos. Finalmente, en 2.1.2, para actualizar el residuo de convergencia se debe determinar el máximo global de cada uno de los arreglos, a tal efecto, cada uno de los procesadores debe calcular el máximo correspondiente a su área local para luego poder llevar a cabo una reducción global que permita establecer los residuos globales y distribuirlos a todos los procesadores.

De esta forma, el método de cálculo en la máquina paralela realiza los siguientes pasos:

1. Inicialización de los arreglos con las condiciones iniciales, *teniendo en cuenta la ubicación global de cada uno de los procesadores.*

2. **Mientras** no se alcance el estado estacionario ó la cantidad de pasos de tiempo especificados por el usuario.

- 2.1. **Mientras** no se alcance la convergencia en un paso de tiempo.

- 2.1.1. Calcular la nueva aproximación, *teniendo en cuenta la ubicación global.*

- 2.1.2. Realizar la sincronización de los datos de cada arreglo.

- 2.1.3. Determinar residuos que miden localmente la convergencia.

- 2.1.4. Realizar reducciones globales para obtener los residuos de convergencia a nivel global.

- 2.1.5. Actualizar el residuo que mide la convergencia.

A.1.3. Descomposición de dominios

Podemos determinar dos clases de problemas sobre los que se han realizado diversos trabajos sobre descomposición de dominios, de acuerdo a la

presencia o no de estructura en el problema a resolver. En el caso de problemas que carecen de una estructura regular (o *no estructurados*), el enfoque más utilizado consiste en la aplicación de la técnica de *recursive bisection* ([38], [39], [40]). Por otra parte, para los problemas con estructura y, en particular, con dominios rectangulares, [41] y [42] han estudiado el problema de partición óptima para su asignación en computadoras paralelas, conocido como el problema de perímetro mínimo (NP-hard) aplicando algoritmos genéticos.

En nuestro problema, el dominio a descomponer corresponde al conjunto de los arreglos asociados a cada una de las funciones que serán resueltas por diferencias finitas. Debido a la limitada cantidad de procesadores en nuestro cluster, la implementación de nuestra solución asigna únicamente dominios rectangulares. Utilizar un método de descomposición con dominios irregulares, aumentaría la complejidad de los mecanismos de sincronización de datos y, a la vez, al generar una mayor cantidad de segmentos que limitan un par de procesadores, también incrementaría la cantidad de mensajes a enviar entre los procesadores. Como se verá en discusiones posteriores, el mayor tiempo requerido para enviar más mensajes de menor tamaño compensaría, al menos en parte, las ventajas de una descomposición más cercana a la óptima (es decir, que minimiza la cantidad de datos transferidos).

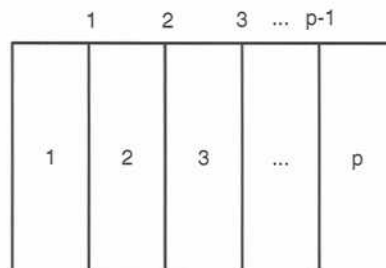


Figura A.5: Descomposición en 1d (se observan las $p - 1$ columnas utilizadas para asignar un dominio a cada uno de los p procesadores disponibles).

Las estrategias de descomposición que se estudiaron corresponden a la división en 1d y 2d del área de cada arreglo. En la primera de ellas (ver fig. A.5), se procede a definir dominios rectangulares a partir de la selección de $p - 1$ columnas⁷, quedando limitada el área correspondiente a una de las

⁷Puede también realizarse por filas, pero la elección no es indistinta ya que la organización de los datos en memoria afecta a la performance de la transmisión. Es decir, si

	1	2	3	...	$x-1$	
1	1,1	2,1	3,1	...	$x,1$	1
2	1,2	2,2	3,2	...	$x,2$	2
\vdots						\vdots
$y-1$	1, y	2, y	3, y	...	x,y	$y-1$

Figura A.6: Descomposición en 2d (se observan las $x-1$ columnas y las $y-1$ filas utilizadas para asignar un dominio a cada uno de los p procesadores disponibles).

máquinas del cluster por dicha columna y aquella con la que se realizó la asignación al procesador anterior (en el caso del primer y último procesador, los límites están dados por la primera y última columna del arreglo bidimensional, respectivamente).

En la división en 2d (ver fig. A.6) se divide, además, a los arreglos bidimensionales por medio de cortes por filas. Dado que nuestra implementación sólo manejará dominios rectangulares, una descomposición en 2d en x,y (columnas y filas de dominios resultantes, respectivamente) debe obedecer la restricción $p = xy$.

La descomposición en 2d introduce un nuevo costo a tener en cuenta al establecer cuál es la más eficiente de las estrategias, que consiste en tener que copiar a buffers intermedios los datos ubicados sobre las filas utilizadas para delimitar los distintos dominios, debido a que dichos datos no se encuentran ubicados secuencialmente en la representación en memoria de los arreglos (por lo tanto, se requiere espacio en memoria adicional para $2m(x-1)$ datos). Aún cuando el tiempo de copiado de estos datos no sea significativo, ya que la transmisión de los datos ulterior de estos datos será realizada en un medio al menos un orden de magnitud más lento que la memoria principal de cada procesador, no se puede dejar de considerar el costo de reservar espacio en memoria para implementar esta estrategia.

los datos están organizados secuencialmente por columnas, no es necesario copiarlos a un buffer intermedio al enviarlos a otro procesador.

Bibliografía

- [1] T. A. Witten, L. M. Sander, Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400-1403 (1981).
- [2] L. M. Sander, T. A. Wilson, Diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. B* **27**, 5686-5697 (1983).
- [3] L. M. Sander, Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon? *Contemporary Physics* **41** 203-218 (2000).
- [4] R. Brady, R. C. Ball, Fractal growth of copper electrodeposits *Nature* **309**, 225-229 (1984).
- [5] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo y Y. Sawada, Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 286-289 (1984).
- [6] Y. Sawada, A. Dougherty, J. P. Gollub, Dendritic and Fractal Patterns in Electrolytic Metal Deposits, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1260-1263 (1986).
- [7] D. Grier, E. Ben Jacob, R. Clarke y L. M. Sander, Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1264-1267 (1986).
- [8] J. M. Bockris, K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum/Rosetta, New york (1977).
- [9] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco (1982).
- [10] L. Pietronero and H. J. Weismann, Stochastic model for dielectric breakdown, *J. Stat. Phys.* **36**, 881-888 (1984).

- [11] M. E. Cates, T. A. Witten, Diffusion near absorbing fractals: Harmonic measure exponents for polymers, *Phys. Rev. A* **35**, 1809-1824 (1987).
- [12] T. C. Halsey, in *Fractals: Physical Origin and Properties*, L. Pietronero, ed., Plenum Press, London (1989).
- [13] L. M. Sander, *The Physics of Structure Formation*, editado por W. Guttinger y G. Dangelmayer (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [14] L. Lam, R. D. Pochy and V. M. Castillo. Pattern Formation in Electrodeposits. In *Nonlinear Structures in Physical Systems*, L. Lam and H. Morris (editors), Springer-Verlag 1990.
- [15] L. López-Tomás, J. Mach, P. P. Trigueros, F. Mas, J. Claret and F. Sagués. Quasi-twodimensional electrodeposition: A summarized review of morphology and growth mechanisms. *Chaos, Solitons and Fractals* **6** 400 (1995).
- [16] J. Huth, H. Swinney, W. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul. Role of convection in thin layer electrodeposition. *Phys. Rev. E* **51** 3444(1995).
- [17] J. de Bruyn, Fingering Instability of gravity currents in thin layer electrochemical deposition. *Phys. Rev. Lett.* **74** 4843-4846 (1995).
- [18] J. N. Chazalviel. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev. A* **42**, 7355-7367 (1990).
- [19] V. Fleury, J. Chazalviel and M. Rosso. Coupling of drift, diffusion and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits. *Phys. Rev. E* **48**, 1279 (1993).
- [20] V. Fleury, J. Kaufman and B. Hibbert. Evolution of the space-charge layer during electrochemical deposition with convection. *Phys. Rev. E* **48** 3831-3840 (1993).
- [21] J. N. Chazalviel. *Coulomb Screening by Mobile Charges, Applications to Materials Science, Chemistry, and Biology*, Birkhauser, Boston (1999).

- [22] V. Fleury, J. N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, The role of the anions in the growth speed of electrochemical deposits *J. Electroanal. Chem.* **290**, 249-255 (1990).
- [23] V. Fleury, J. Chazalviel and M. Rosso. Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2492-2495 (1992).
- [24] G. Marshall, S. Tagtachian and L. Lam. Growth pattern formation in copper electrodeposition: Experimental and Computational Modelling. *Chaos, Solitons and Fractals* **6** 325 (1995).
- [25] G. Marshall and P. Mocskos, Growth model for ramified electrochemical deposition in the presence of diffusion, migration, and electroconvection, *Phys. Rev E* **55**, 549-563 (1997).
- [26] G. Marshall, P. Mocskos, H. L. Swinney and M. Huth, Buoyancy and electrically driven convection models in thin-layer electrodeposition, *Phys. Rev. E* **59**, 2157-2167 (1999).
- [27] K. A. Linehan and J. R. de Bruyn, Gravity currents and the electrolyte concentration field in electrochemical deposition, *Can. J. Phys.* **73**, 177-186 (1995).
- [28] NIH Image, disponible en <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/download.html>
- [29] H. A. Sanchez. Tesis de licenciatura en Cs. de la Computación, FCEyN, UBA (2000).
- [30] S. Dengra, G. Marshall and F. Molina, Front Tracking in Thin-Layer Electrodeposition, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 963-971 (2000);
- [31] El interferómetro de Mach-Zehnder se construyó en el Laboratorio de Procesamiento de Imágenes del depto. de Física, FCEyN, UBA, con la asistencia del Dr. Claudio Iemmi.
- [32] F. Argoul, E. Freysz, A. Kuhn, C. Léger, and L. Potin, Interferometric characterization of growth dynamics during dendritic electrodeposition of zinc, *Phys. Rev. E* **53**, 1777-1788 (1996).
- [33] G. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina, S. Dengra and M. Rosso, Viscosity Effects in Thin-Layer Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C479-C487 (2001).

- [34] E. Arias, Tesis de Licenciatura en Cs. de la Computación, FCEyN, UBA (2001).
- [35] C. Leger, J. Elezgaray, and F. Argoul, Experimental Demonstration of Diffusion-Limited Dynamics in Electrodeposition, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5010-5013 (1997).
- [36] G. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina and S. Dengra, Transition from gravito- to electroconvective regimes in thin-layer electrodeposition *Phys. Rev E* **65**, 051607-051615 (2002).
- [37] Ian Foster, Designing and building parallel programs: Concepts and tools for parallel software engineering, Addison-Wesley Pub Co (1995).
- [38] H. D. Simon, Partitioning of unstructured problems for parallel processing, *Computing Systems in Engineering*, **2**, 135-148 (1991)
- [39] R. Diekmann, D. Meyer, and B. Monien, Parallel decomposition of unstructured FEM-meshes, *Concurrency: Practice and Experience*, **10**, 1, 53-72 (1998).
- [40] R. D. Williams, Performance of dynamic load balancing algorithms for unstructures mesh calculations, *Concurrency*, **3**, 457-481 (1991).
- [41] T. Christou and R. R. Meyer, Optimal equi-partition of rectangular domains for parallel computation, *Journal of Global Optimization* **8**, no.1, 15-34 (1996).
- [42] J. Yackel, R. R. Meyer, and I. T. Christou, Minimum perimeter domain assignment, *Mathematical Programming*, **78**, 2, 283-303 (1997).



DEPARTAMENTO DE FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
PABELLÓN I, CIUDAD UNIVERSITARIA
1428 - BUENOS AIRES, ARGENTINA

Dr. Daniel O. Gómez

E-mail: dgomez@df.uba.ar
Teléfono: (54)11-4576-3353
Fax: (54)11-4576-3357

Buenos Aires, 27 de agosto de 2004

Estimados miembros de la
Subcomisión de Doctorado del
Departamento de Computación
S/D

De mi mayor consideración:

Elevo a Uds. mi informe sobre la tesis doctoral de la Lic. Silvina Dengra titulada "*Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas*".

Dicha tesis representa un interesante estudio experimental, teórico y numérico del problema de electrodeposición en celdas electroquímicas. Representa un análisis interdisciplinario ejemplar para esta casa de estudios, ya que integra aspectos físico-químicos, físicos y computacionales. La tesis está redactada en forma amena y muy didáctica, y de su lectura se desprenden claramente los aportes originales obtenidos.

En virtud de lo expuesto, considero que la presente tesis debe ser aprobada sin objeciones y con la máxima calificación.

Saludo a Uds. muy atentamente,